

THESE
présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE
CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

Roger FRETY
Licencié ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE CINETIQUE DE LA
REDUCTION DE L'OXYDE DE NICKEL PAR L'HYDROGENE

Soutenue le 19 Avril 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTE	/ Président
S.J. TEICHNER	Examineurs
Y. TRAMBOUZE	

LA FAMILLE DES ...

LE ... DE ...

... de ...

CONTRIBUTION DE L'... DE ...

... de ...

... de ...



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552601_0023

THESE
présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON
pour obtenir
LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE
CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)
par
Roger FRETAY
Licencié ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE CINETIQUE DE LA
REDUCTION DE L'OXYDE DE NICKEL PAR L'HYDROGENE

Soutenue le 19 ~~Avril~~ 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTE	Président
S.J. TEICHNER	Examineurs
Y. TRAMBOUZE	



Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique
GERMAIN	Chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée
BIGAY	Astronomie

Professeurs sans chaire

FERON	Mathématiques
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologie
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie
PICARD Philippe	Mathématiques
LEBRETON	Biologie végétale
TOUSSET	Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences

MM. DEMARCQ	Géologie générale
DAVID Jean	Biologie animale
FEUVRAIS	Physique-Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Méthématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire

HAUGAZEAU
ENAY
BERTHET
BRUN
DELMAU
EL BAZ
FONTANGES
HUET

Analyse numérique
Géologie
Biologie végétale C.F.E.M.
Biologie animale
Physique
Physique-Electricité
Physiologie
Chimie C.P.E.M.

Maîtres de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne. Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTE, toute notre gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à nos recherches.

Que Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherche au C.N.R.S. trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'aide qu'il a toujours su nous apporter.

Nous remercions Monsieur le Professeur TEICHNER qui nous a fait l'honneur de participer à notre jury.

Nous sommes heureux de dire tout ce que nous devons à Monsieur CHARCOSSET, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui, par son expérience et son dévouement constant, a largement contribué à la réalisation de ce mémoire.

Madame DALMAI-IMELIK, Maître de Recherche au C.N.R.S., chef de Service de Microscopie Electronique, Monsieur TURLIER, Chargé de Recherche au C.N.R.S., dirigeant le Service de Magnétochimie, Monsieur URBAIN, responsable du Service d'Analyses et leur personnel ont réalisé de nombreuses expériences sur nos produits. Nous les en remercions très sincèrement.

Enfin, nous conservons dans une profonde estime tous nos camarades de laboratoire qui rendent si sympathique l'ambiance dans laquelle nous travaillons.

INTRODUCTION

De très nombreux procédés industriels sont basés sur des réactions entre des phases fluide et solide. Ceux faisant intervenir plus précisément des gaz (métallurgie et catalyse hétérogène) sont appelés à des évolutions rapides, pour faire face aux progrès techniques. Il apparaît ainsi indispensable de maîtriser de manière parfaite tous les stades du déroulement des réactions et de lier alors la recherche fondamentale, visant à définir les divers mécanismes, à la recherche appliquée s'attachant à fabriquer des produits différenciés et de propriétés physiques et chimiques bien définies.

Les réactions gaz-solide présentent un certain nombre de caractères communs. L'acte chimique, représenté schématiquement par l'équation réactionnelle ne peut se produire en n'importe quel point de l'espace mais a lieu nécessairement dans la zone de contact entre les différentes phases. La réaction débute donc à la surface du solide et permet l'établissement d'un front de transformation où l'échange des valences est favorisé. La progression de ce front réactionnel au travers du réactif solide se poursuit grâce à l'apport de gaz frais dans les zones de contact. On conçoit alors que ces réactions soient conditionnées à la fois par des processus chimiques et par divers transports de matière. L'isolement de l'acte chimique ne peut donc être réalisé que si les phénomènes de diffusion gazeuse sont éliminés. Il faut pour cela choisir judicieusement les conditions opératoires, l'appareillage de mesure et l'échantillon solide.

Même alors, le processus chimique n'apparaît pas simple. Le fait que les courbes isothermes des réactions hétérogènes soient très souvent d'allure sigmoïdale ne peut s'expliquer qu'en admettant l'intervention de deux processus distincts : la germination et la progression de l'interface, qui, sauf cas particuliers, interfèrent durant la plus grande partie de la transformation. Les lois permettant de décrire l'évolution de ces deux phénomènes, faisant intervenir un grand nombre de paramètres, n'ont été que rarement

établies sur des bases solides.

Un exemple typique de la superposition de ces processus est la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène. Malgré de nombreuses études (¹) à (³²) la nature et la position des centres de germination, les lois régissant leur apparition, les caractères de l'interface réactionnelle, la nature de l'influence du métal sont encore mal connus. Le but de notre recherche est de contribuer à résoudre ces différentes questions.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DU PRODUIT INITIAL ET ETUDE CINETIQUE DE LA REDUCTION

A. PRODUIT INITIAL

1) Préparation

Pour éviter autant que possible les phénomènes de diffusion, l'échantillon solide doit être non poreux; c'est pourquoi il a été préparé à haute température.

Du nitrate de nickel hexahydraté Merck est tout d'abord décomposé à l'air vers 400°C. L'oxyde noir ainsi formé est broyé puis chauffé à l'air pendant 48 heures à 950°C et enfin trempé à température ambiante sous courant d'azote. L'oxyde obtenu, vert, bien cristallisé, est sélectionné entre les tamis d'ouvertures de mailles égales à 80 et 50 μ .

La pureté de ce produit, déterminée par dosage du nickel après dissolution dans l'acide chlorhydrique, est d'au moins 99,9 %. Ceci est confirmé par la parfaite concordance entre les pertes de poids théorique et pratique lors de la réduction. De plus, une analyse par spectrographie U.V., ne décèle que de faibles traces d'éléments étrangers (Al, Si, Na, Zr).

2) Propriétés

L'oxyde de nickel que nous avons obtenu a les mêmes propriétés que celles déjà mentionnées pour des préparations du même type. Il présente un très faible ferromagnétisme (0,010 %) que nous attribuons avec PERAKIS ⁽³³⁾ à du nickel métallique. La teneur en fer du produit est en effet trop faible (< 0,5 p.p.m.) pour expliquer ce phénomène. Il contient également de l'oxygène excédentaire, dosé par oxydo-réduction (0,007 %). Ces légers écarts à la stoechiométrie concernent surtout l'intérieur du réseau puisque d'une part, un

chauffage à 950°C sous oxygène n'élimine pas le ferromagnétisme et d'autre part, un traitement sous vide à 220°C est sans influence notable sur la teneur en oxygène excédentaire.

A l'analyse thermique différentielle, on retrouve le pic de transformation structurale à 250°C mentionné par KEELY (³⁴). L'analyse thermomagnétique confirme le caractère antiferromagnétique de l'échantillon étudié, avec un point de Néel voisin de 250°C. L'examen au microscope électronique indique que les particules d'allure assez régulière ont un diamètre voisin de 0,9 μ , correspondant à une surface spécifique de 1 m²/g, valeur en très bon accord avec le résultat de la méthode B.E.T. à l'argon. L'absence de boucle d'hystérésis sur l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à -195°C confirme l'inexistence de microporosité ouverte. Par contre, la valeur de la surface spécifique obtenue par la méthode de POROD (³⁵), 2,5 m²/g., tendrait à indiquer la présence d'une porosité fermée.

B. MESURES CINETIQUES

1) Technique expérimentale

Pour l'étude cinétique de la réduction, il a été fait appel à une balance de McBAIN munie d'un autosuiveur St Gobain Séfram.

L'ensemble de l'appareillage est schématisé sur la figure I. La qualité du vide obtenu est mesurée par une jauge à ionisation (I) de type E.J. IOII. L'hydrogène, "U", livré par la société "L'AIR LIQUIDE" est purifié par passage sur zéolithes de 5 Å de diamètre, dégazées à 280°C sous haut vide, puis refroidies à - 195°C avant chaque expérience. Son introduction dans l'enceinte réactionnelle est faite au travers d'une valve de FUGASSI (V). Une pompe à circulation à ailettes (P.C.), tournant à 200 tours/minute, recycle le gaz. Trois pièges à azote liquide A, B et C complètent l'installation.

Les traitements thermiques sont réalisés au moyen d'un four de zone isotherme suffisante, dont la température choisie est maintenue à $\pm 0,25^\circ\text{C}$ près. Dans notre domaine habituel d'étude (200 - 270°C), la température de l'échantillon est de 0,75°C inférieure à celle indiquée par le thermocouple

de mesure, placé dans une gaine intérieure au tube laboratoire.

2) Méthode de mesure

L'oxyde est placé dans une nacelle, de 15 mm de diamètre, dont le fond est un croisillon recouvert de fibres de quartz. La circulation des gaz au travers de l'échantillon se trouve ainsi facilitée et permet à la réduction d'être homogène dans tout le lit. Afin de conserver des conditions opératoires identiques, les rodages sphériques entourant le réacteur sont enduits de graisse fraîche APIEZON L avant chaque expérience. L'échantillon subit alors un traitement préalable de 15 heures à 220°C sous vide de 3 à $4 \cdot 10^{-6}$ torr. Nous avons en effet constaté qu'un dégazage prolongé avant la réduction améliore notablement la reproductibilité des mesures. A la fin de ce traitement, l'oxyde est rapidement porté à la température choisie, puis on introduit l'hydrogène. La fin de cette opération, qui dure environ deux minutes, est prise comme temps 0 dans l'étude cinétique. Les pièges à azote liquide B et C condensent l'eau formée. Les quantités d'hydrogène consommé étant toujours très faibles, la pression demeure pratiquement constante.

Le protocole opératoire ainsi décrit appelle deux remarques. En premier lieu, le débit gazeux assuré par la pompe à circulation est supérieur à celui dû au siphon thermique, tout au moins à forte pression d'hydrogène. L'arrêt de la pompe se traduit en effet par un décalage de l'enregistrement de la thermobalance, correspondant à une diminution de poussée sur la nacelle. Le flux gazeux paraît, dans tous les cas, suffisant pour que l'acte chimique ne soit pas systématiquement perturbé par des phénomènes de diffusion. D'autre part, le procédé de purification de l'hydrogène est efficace, les tamis moléculaires captant à la fois l'oxygène et l'eau à basse température ⁽³⁶⁾. On obtient ainsi les mêmes résultats qu'avec un gaz de pureté 99,9995 % livré en ampoules de verre, tandis que l'hydrogène "U" normal conduit à des réactions plus lentes.

Les isothermes de réduction ont une allure sigmoïdale. Leur partie quasi linéaire sert en général à décrire le phénomène : sa pente représente la vitesse apparente de réaction k_a exprimée en mn^{-1} ; l'intersection de son prolongement avec l'axe des temps définit la période d'induction t_i (mn).

3) Influence de la masse d'échantillon

La figure 2 reproduit les variations de k_a mesurée à 240°C sous une pression d'hydrogène de 130 torr, en fonction de la masse m de l'échantillon. Le traitement préalable sous vide est réalisé soit à 220°C (courbe I) soit à température ambiante (courbe II). Sa durée est portée progressivement de 15 à 40 heures lorsque m croît de 20 à 200 mg., afin d'atteindre le vide limite (3.10^{-6} torr). Pour ces deux séries d'expériences, les périodes d'induction, indépendantes de m , sont respectivement de 15 et 20 minutes.

On constate que k_a diminue fortement avant de devenir sensiblement constante au-delà de 90 mg. Le palier définit un domaine, convenant à une étude cinétique approfondie, où la valeur de k_a n'est pas perturbée par la diffusion intergranulaire. Cet effet correspond à une diminution d'accessibilité de l'oxyde à l'hydrogène, due à l'accumulation de vapeur d'eau dans la zone de réduction. Il ne se manifeste qu'au-delà de 250 mg, l'épaisseur du lit réactionnel atteignant alors 3 mm, et se traduit par une attaque localisée de l'échantillon, accompagnée d'une baisse progressive de k_a . Il ne saurait donc expliquer la chute brutale de vitesse observée pour les très faibles masses d'oxyde.

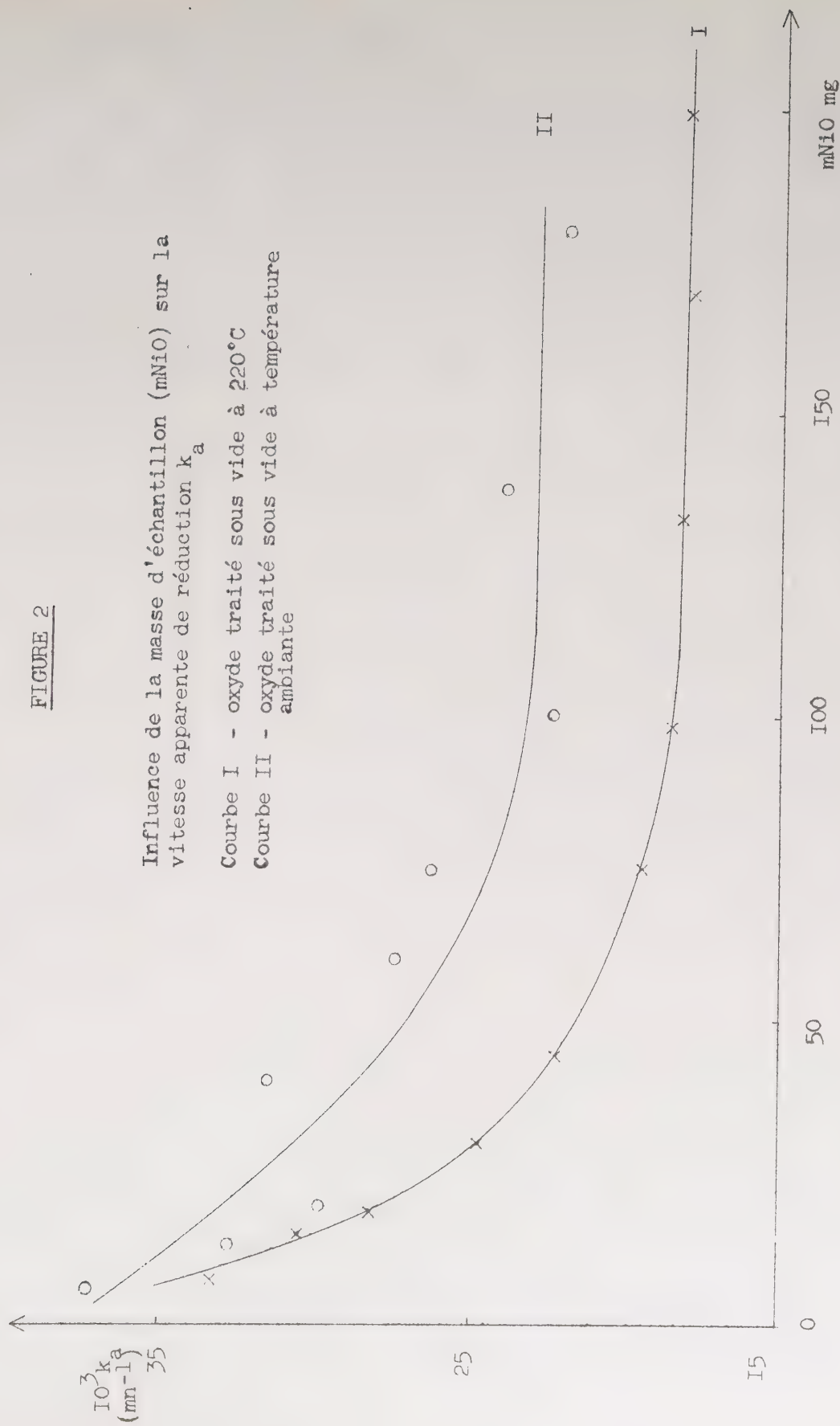
On peut par contre envisager une chimisorption rapide par l'oxyde de nickel, de l'eau formée, inhibitrice du processus de réduction. Le temps de contact entre la vapeur d'eau et l'oxyde augmente avec la masse d'échantillon; parallèlement, le taux de recouvrement devrait croître jusqu'à une valeur limite correspondant à la saturation de la surface du solide. Dès lors, k_a doit subir une évolution inverse, c'est à-dire présenter une diminution suivie d'un palier lorsque m croît. Cette hypothèse, en accord avec nos résultats, explique aussi que la chute de k_a est plus importante quand le produit, mieux nettoyé, possède davantage de sites d'adsorption (courbe I). L'élimination de ce type particulier de diffusion au moyen d'une circulation beaucoup plus rapide de l'hydrogène devrait conduire à la présence d'un palier initial sur la courbe $k_a = f(m)$. Il existerait ainsi deux domaines de mesure, valables pour une étude cinétique approfondie. L'un décrit ci-dessus, semble correspondre à la réduction de l'oxyde recouvert d'eau chimisorbée; l'autre, que nous n'avons pas encore isolé, serait associé à la réduction de

FIGURE 2

Influence de la masse d'échantillon (mNiO) sur la
vitesse apparente de réduction k_a

Courbe I - oxyde traité sous vide à 220°C

Courbe II - oxyde traité sous vide à température
ambiante



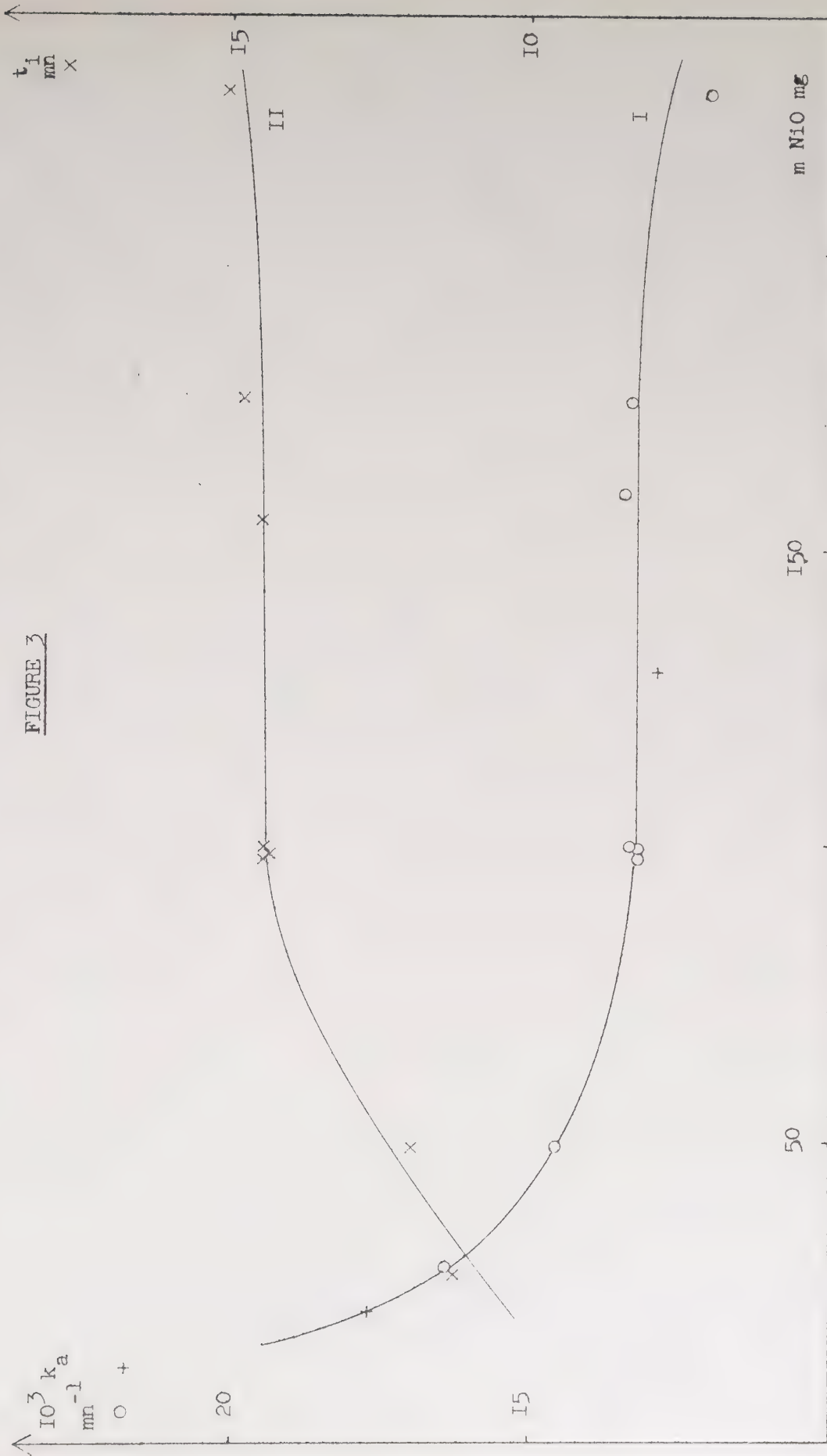
l'oxyde exempt d'eau adsorbée.

Cette interprétation est renforcée par les résultats obtenus pour des réductions réalisées sous une pression d'hydrogène de 500 torr, à 220°C après traitement préalable à cette température (figure 3). La chute de k_a est toutefois moins marquée que dans les conditions de la figure 2, courbe I. Ceci semble normal car l'augmentation de la pression d'hydrogène et la diminution de la température tendent toutes deux à augmenter les temps de contact entre l'oxyde et la vapeur d'eau. Remarquons que dans ce cas, la période d'induction diminue sensiblement pour les petites valeurs de m (courbe II).

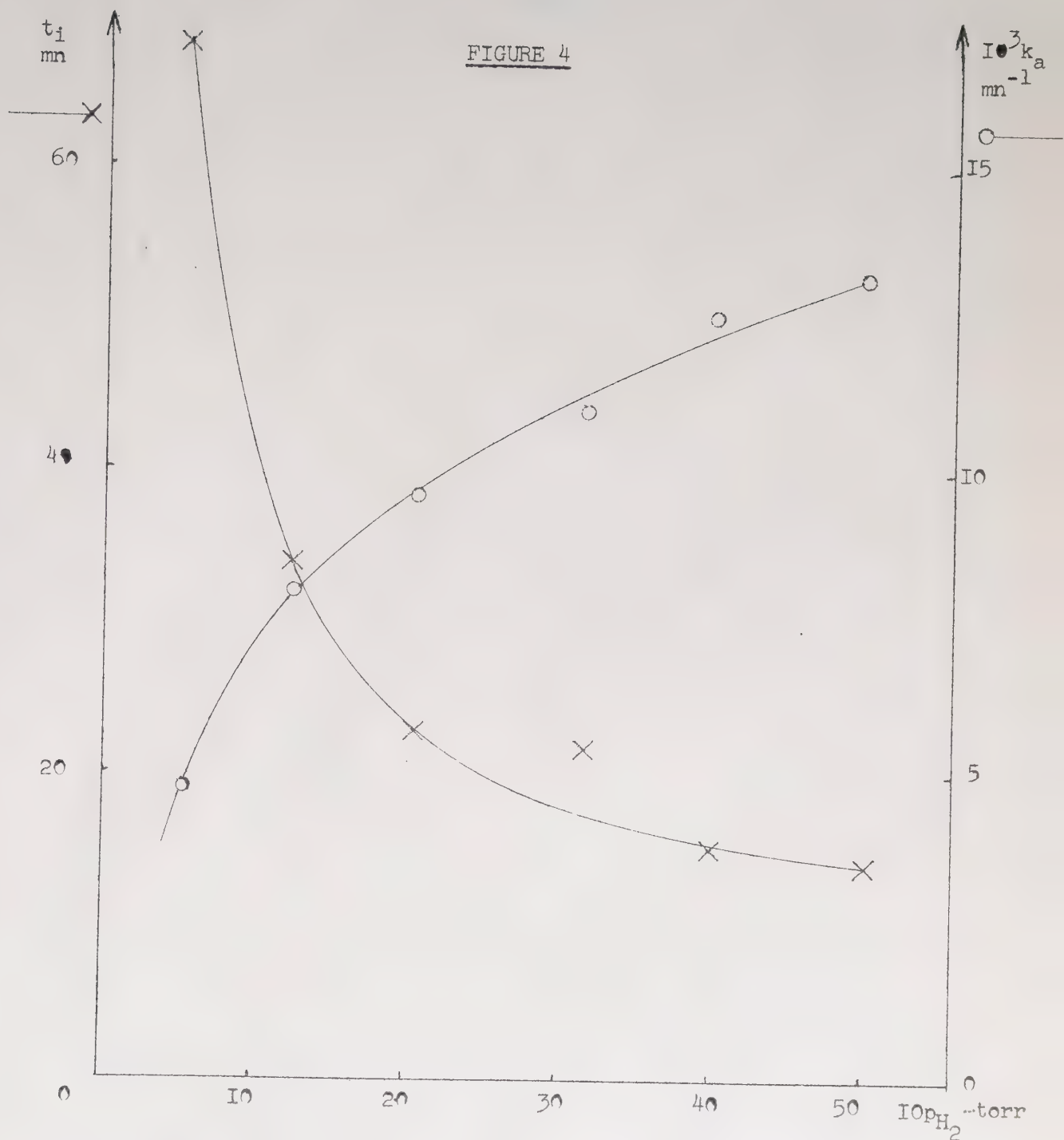
Enfin, on note une meilleure répartition des points expérimentaux quand l'oxyde a été préalablement traité sous vide à 220°C. Cette température constitue une limite puisqu'au-delà, la formation de nickel métallique perturbe les caractères cinétiques de l'évolution. Elle s'avère d'ailleurs suffisante pour réduire considérablement l'influence éventuelle de vapeurs organiques chimisorbées par le produit initial ou apportées par la graisse des rodages. En effet, les paramètres cinétiques déterminés dans les conditions de la figure 3, sont très peu modifiés si l'oxyde subit, "in situ", plusieurs désorptions à 220°C alternées avec des traitements par l'oxygène à 350°C. On note tout au plus une petite augmentation de la période d'induction, pouvant être due à des causes secondaires, tandis que la valeur de k_a demeure rigoureusement inchangée. Ce résultat est valable que la masse d'échantillon soit faible (30 mg) ou plus importante (130 mg).

4) Energies apparentes d'activation

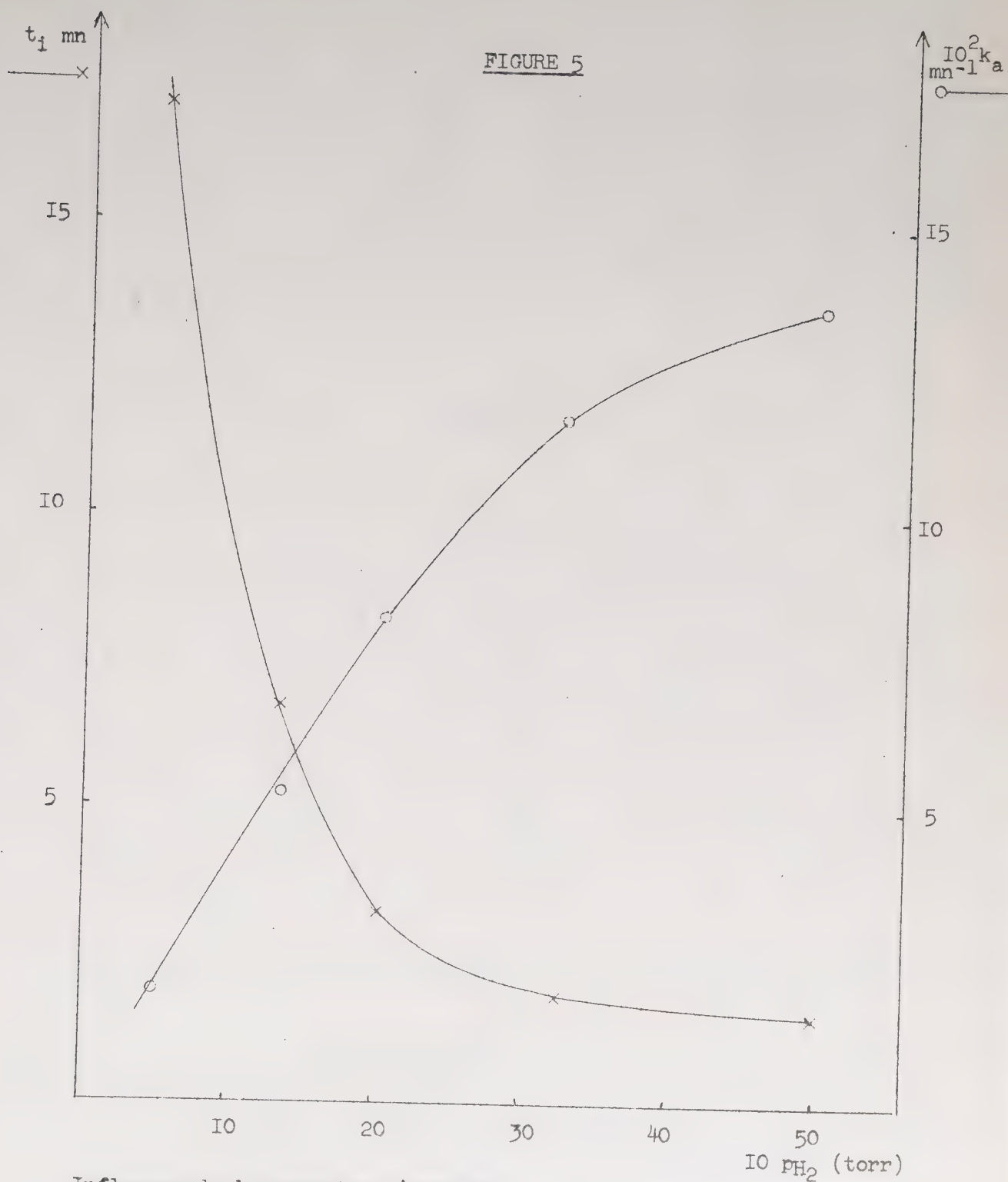
Dans toutes les expériences qui suivent, la réduction est conduite sur des masses d'échantillon de 100 mg et les traitements préalables sont effectués à 220°C sous vide pendant 15 heures. Les isothermes de réaction ont été déterminées à différentes températures pour diverses pressions d'hydrogène. Les figures 4 et 5 présentent à titre d'exemple les résultats obtenus à 220° et 260°C. On constate qu'à pression croissante d'hydrogène, les périodes d'induction diminuent de manière sensiblement hyperbolique, tandis que k_a croît d'abord rapidement puis plus lentement. La zone de cassure dans les



Influence de la masse d'échantillon ($m\text{NiO}$) sur la vitesse apparente de réduction k_a (courbe I) et sur la période d'induction t_i (courbe II)
 Les signes + (courbe I) ont trait aux traitements alternés sous oxygène et sous vide avant réduction.



Influence de la pression d'hydrogène sur les constantes apparentes t_1 et k_a d'une réduction poursuivie à 220°C.



Influence de la pression d'hydrogène sur les constantes apparentes t_1 et k_a d'une réduction poursuivie à 260°C.

courbes $k_a = f(p_{H_2})$ se déplace vers de plus fortes pressions quand la température augmente.

Les figures 6 et 7 donnent respectivement les variations de $\log k_a$ et $\log t_i$ en fonction de $\frac{1}{T}$, pour les différentes pressions d'hydrogène utilisées. Sur ces deux séries de courbes, la dispersion des points expérimentaux augmente quand la pression décroît, ce qui entraîne une moins bonne précision dans le calcul de E. Il apparaît néanmoins que l'énergie apparente d'activation E_k augmente d'abord avec la pression d'hydrogène, puis demeure constante au-delà de 300 torr (tableau I).

TABLEAU I

p_{H_2} torr.	E_k Kcal/mole	E_t Kcal/mole
50	17,1	17,9
150	23,5	20,5
300	28,3	28,9
500	28,3	28,9

HAUFFE et RAHMEL (¹³) ont observé le même phénomène et l'ont attribué à un effet de la chimisorption de l'hydrogène. De plus les incréments thermiques des grandeurs t_i et k_a sont très voisins.

5) Détermination des paramètres relatifs à l'avancement de l'interface réactionnelle

Il y a actuellement de fortes raisons de penser que la réaction débute par l'apparition sur l'oxyde de germes métalliques, en nombre assez restreint. Leur croissance permet l'établissement entre les deux phases solides d'une zone de contact ou interface réactionnelle qui progresse par la suite dans la masse de l'oxyde. Les processus de germination et d'avancement de l'interface sont superposés pendant une grande partie de la réaction. L'isole -

$\log k_a$
- 0,4

FIGURE 6

Energies apparentes d'activation de k_a pour
différentes pressions d'hydrogène

○ 500 torr

× 300 torr

□ 150 torr

+ 50 torr

- 1,2

- 2,0

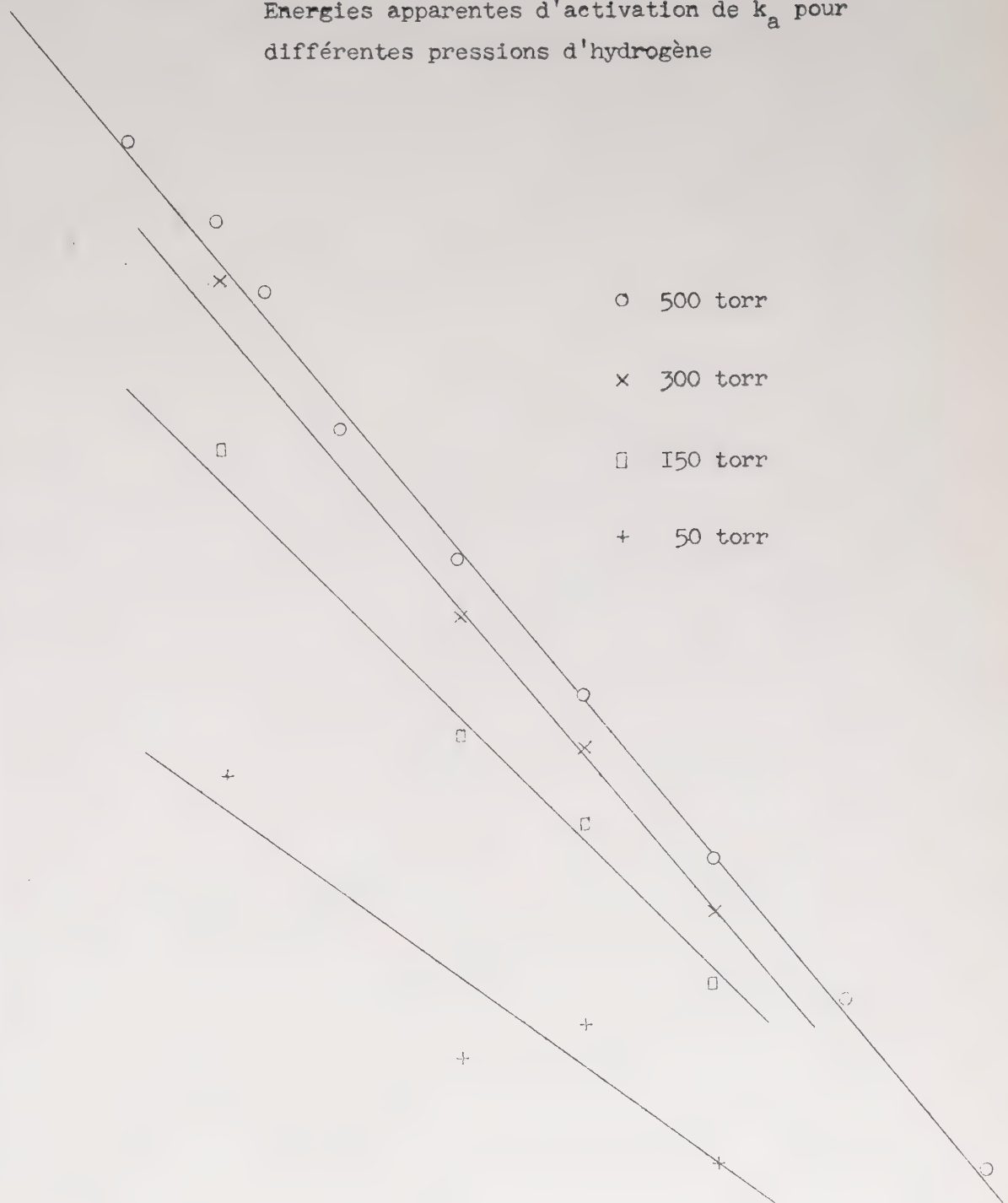
1,8

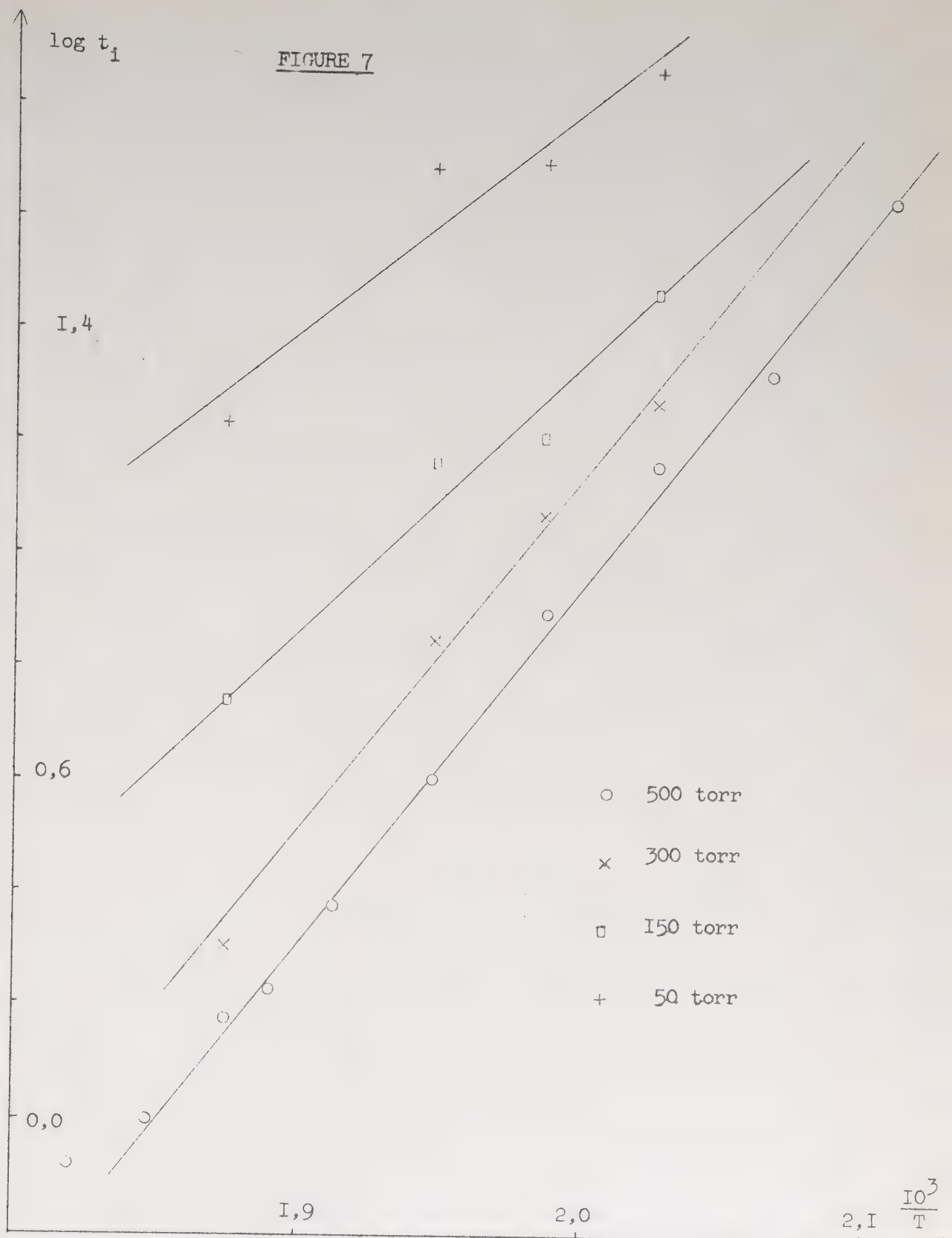
1,9

2,0

2,1

$\frac{10^3}{T}$





Energies apparentes d'activation de t_i pour différentes pressions d'hydrogène

ment du second phénomène peut cependant être réalisé. On détermine alors ses caractères cinétiques en faisant varier successivement chacun des paramètres habituels. Pratiquement la réduction isotherme est amorcée dans des conditions fixes jusqu'au début de la partie linéaire. Puis elle est poursuivie jusqu'à son terme dans des conditions différentes de température, de pression d'hydrogène ou de vapeur d'eau. Dans cette période de la transformation, on admet que l'étendue de l'interface reste constante.

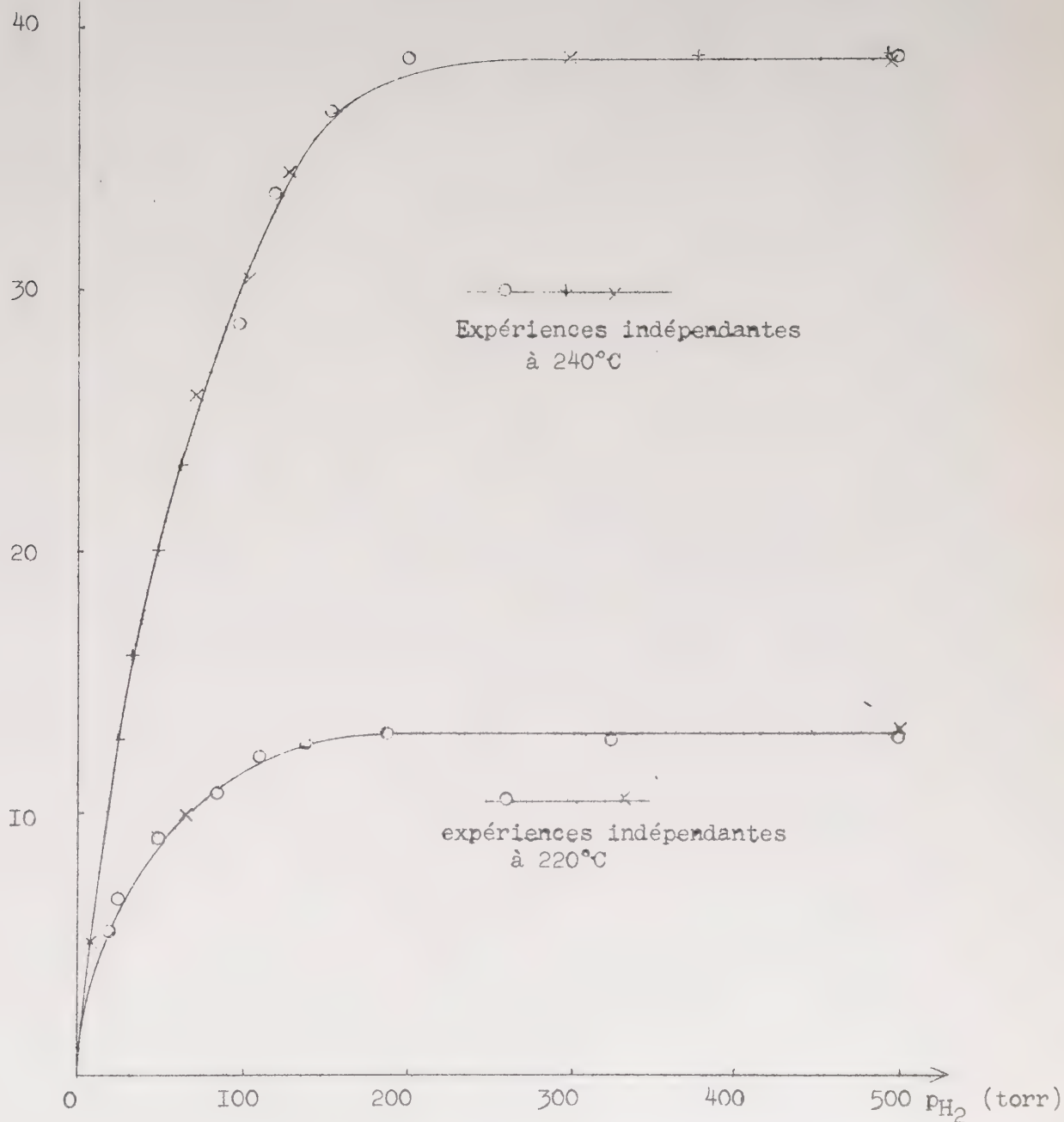
L'influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse d'avancement k_i du front réactionnel apparaît sur les courbes de la figure 8. La réaction est amorcée à 220°C (courbe I) et 240°C (courbe II), sous une pression d'hydrogène de 500 torr, puis poursuivie à ces températures à pression décroissante. La grandeur k_i , d'abord indépendante de la pression d'hydrogène dans un assez large domaine décroît ensuite de plus en plus rapidement. La zone de cassure de ces courbes se déplace, comme dans le cas des figures 4 et 5, vers les hautes pressions quand la température augmente.

Pour déterminer l'énergie d'activation de l'avancement de l'interface, E_{k_i} on modifie rapidement la température en fin de germination, en gardant constants les autres paramètres et on prend la nouvelle valeur de k_i . L'inertie thermique du four nous a contraints à une mise sous vide en fin de germination, pour stopper la réaction pendant l'établissement de la nouvelle température. La pression initiale d'hydrogène est alors réintroduite.

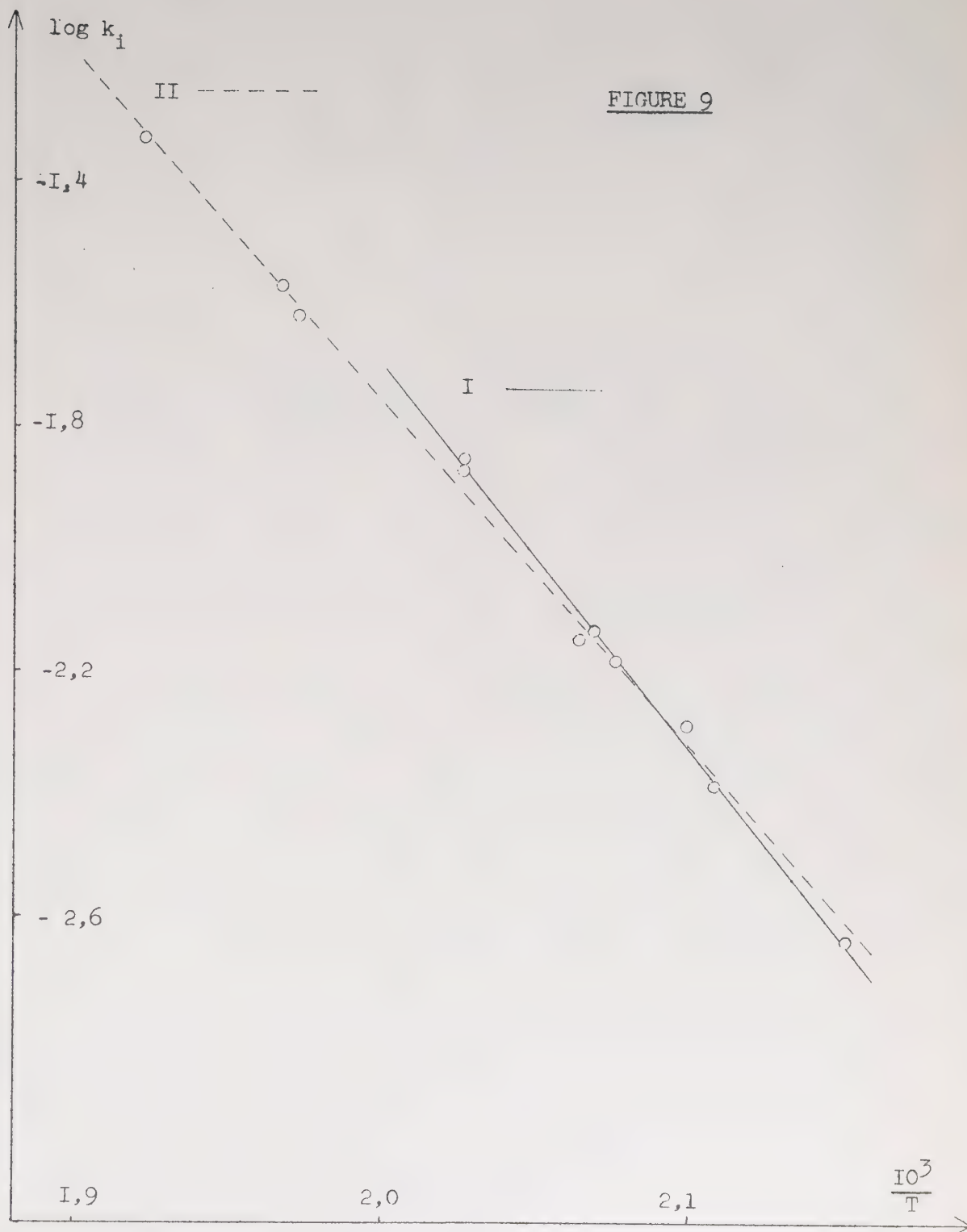
Les résultats obtenus sont consignés sur la figure 9. L'énergie d'activation E_{k_i} prend les valeurs 25,8 ou 28,8 Kcal/mole selon que la température est supérieure ou inférieure à celle de germination (220°C). Nous attribuons cette différence à un effet perturbateur du protocole opératoire suivi. Une mise sous vide de 20 minutes à 220°C, à la fin de la germination, suivie de la réintroduction de la pression initiale d'hydrogène, à la même température, entraîne une diminution de vitesse de 3 à 5 %. Le traitement sous vide semble donc avoir provoqué une diminution de l'étendue de l'interface. Cet effet, d'autant plus marqué que la température est plus élevée, ne devient négligeable que lorsque la température de réduction est inférieure à celle de germination. Il y a donc tout lieu de penser que la vraie valeur de E_{k_i} est 28,8 Kcal/mole.

$10^3 k_i$
 mn^{-1}

FIGURE 8



Influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse d'avancement k_i de l'interface réactionnelle.



Energie réelle d'activation de l'avancement de l'interface.
 La courbe I correspond à la valeur choisie : 28,8 Kcal/mole.

6) Influence de la tension de vapeur d'eau sur les grandeurs cinétiques

Le remplacement de l'azote liquide dans les pièges B et C par un mélange acétone-carboglace, provoque un accroissement très important de la tension de vapeur d'eau (de 3.10^{-24} à $5,6.10^{-4}$ torr). Les résultats relatifs à l'utilisation de ces deux fluides cryoscopiques, pour une réduction réalisée à 220°C sous une pression d'hydrogène de 500 torr, sont consignés dans le tableau II.

TABEAU II

Expé- rience	Température des pièges $^{\circ}\text{C}$		ti mn	10^3 $\text{mn}^{-1} k_a$
	Germination	Partie linéaire		
I	- 195	- 195	14,4	13,4
2	- 78	- 78	25,2	11,9
3	- 195	- 78	14,4	12,5
4	- 78	- 195	25,2	12,1

On note tout d'abord que la réaction est inhibée par la vapeur d'eau (comparaison des expériences I et 2). La baisse de k_a implique la diminution soit de l'étendue de l'interface, soit de la vitesse d'avancement de celle-ci. Mais l'examen des résultats des expériences 2 et 4 permet de dire que ce dernier facteur demeure sensiblement constant, dans le domaine de pression envisagé. Si l'on forme une interface plus importante (expériences I et 3) l'augmentation de la tension de vapeur d'eau provoque une légère diminution de k_a , due à un blocage d'une partie de l'interface.

En résumé, l'inhibition par la vapeur d'eau n'affecte guère que la période d'induction; ce fait confirme que la partie principale de la réaction a lieu, même pour une température de piégeage de -195°C , sur une surface quasiment saturée par le produit gazeux de la réduction.

7) Approche des premiers stades de la réaction

L'étude de la vitesse d'apparition des germes métalliques, néces-

sitant l'emploi d'une méthode très sensible n'a jusqu'alors guère été abordée que d'une manière théorique.

La microbalance Sartorius Electrono I Vacuum qui permet de détecter des variations de poids d'un microgramme a servi dans une première expérience. Aux températures où la réaction est possible, on observe dès l'introduction de l'hydrogène, une faible perte de poids. Elle est suivie d'une diminution linéaire qui s'étend jusqu'à un taux de transformation d'environ 10^{-4} . Par la suite, la vitesse croît très vite. Comme l'effet observé peut être dû à la désorption de l'oxyde plutôt qu'à sa réduction, nous avons cherché à le confirmer par dosage magnétique. Les mesures ont été réalisées par adaptation de la technique de K.HONDA ⁽³⁷⁾ et W. OWEN ⁽³⁸⁾ à notre échantillon antiferromagnétique. Un peson McBain enregistreur à elongation constante (SETARAM), ⁽³⁹⁾ fonctionnant suivant la méthode de FARADAY a été utilisé. On constate que dès la mise en contact de l'hydrogène avec l'oxyde de nickel à température suffisante, il apparaît du métal, à vitesse d'abord constante jusqu'à un taux de transformation de 5.10^{-5} environ, puis à vitesse très rapidement croissante. Ainsi le résultat obtenu est en accord qualitatif avec le précédent.

8) Conclusions

D'une manière générale, la mise au point d'un protocole de mesure, permettant de déterminer les paramètres cinétiques d'une réaction hétérogène est une opération très délicate. Elle ne se limite pas à réduire ou éliminer les effets de la diffusion intergranulaire. L'existence d'une différence de température entre l'échantillon et le thermocouple de mesure, la présence de traces d'impuretés dans les gaz utilisés, l'influence des vapeurs organiques contenues dans l'appareil, l'état de désorption du solide et sa géométrie sont autant de facteurs à considérer.

En ce qui concerne plus précisément la réaction étudiée, on a reporté dans le tableau III, les valeurs des énergies d'activation trouvées dans la littérature et celles que nous avons obtenues.

TABLEAU III

Auteurs	E_{at_i} Kcal/mole	E_{aka} Kcal/mole	E_{ki} Kcal/mole
LE BOUFFANT (¹²)		17,5	
KIVNICK, HIXSON (¹⁰)		10,2	
PARRAVANO (¹¹)		26,4	
HAUFFE, RAHMEL (¹³)		23	
FLOREA et PREA (¹⁸)		11,5	
B. DELMON (²¹)	31	23	28
BANDROWSKY, BICKLING, HOUGEN, YANG (²⁰)		14	
YAMAGUCHI, MORIYAMA (²⁴)		25	30,5
Résultats personnels	28,9	28,3	28,8

La forte dispersion des valeurs de l'énergie apparente d'activation est à attribuer aux raisons exposées ci-dessus plutôt qu'à des différences fondamentales de propriétés des solides. Il s'agit en effet, presque toujours d'échantillons dont l'origine paraît sans grande influence, étant préparés à haute température et donc de faible surface spécifique. L'énergie d'activation réelle est sans doute très voisine de 29 Kcal/mole.

De plus, on peut remarquer que la moyenne des énergies apparentes d'activation est comparable à celle relative à la déshydratation de l'hydroxyde de nickel 24,6 Kcal/mole (⁴⁰).

Enfin, nos résultats tendent à montrer que l'étape limitative du phénomène est la même durant la germination et la période principale de la réaction.

CHAPITRE II

INFLUENCE DU NICKEL METALLIQUE

S'il est bien connu que le métal accélère la réaction, l'inefficacité du nickel ajouté à l'oxyde par mélange mécanique n'a pas été complètement expliquée. En effet, la réduction quasi instantanée de la pellicule d'oxyde entourant le métal devrait faire apparaître normalement l'activité catalytique de ce dernier.

En outre, les courbes de réduction obtenues après mise en contact de nickel avec l'oxyde par divers moyens conservant, sauf peut-être dans un cas (²⁹) une allure partiellement sigmoïdale, on peut penser que les facteurs d'accélération observés sont encore loin de constituer une limite. Il semble donc d'un grand intérêt d'étudier d'autres moyens de germination.

Enfin, l'extraction du nickel métallique d'échantillons partiellement transformés et l'étude de la réduction de l'oxyde restant devraient permettre d'apporter des informations supplémentaires sur la nature de cette catalyse.

A. REDUCTION DE MELANGES MECANIQUES A 20 % DE NICKEL

L'oxyde et le nickel sont mélangés par broyage manuel dans un mortier d'agate. Les réductions sont conduites sur des échantillons contenant 100 mg d'oxyde sous une pression d'hydrogène de 500 torr, à 220°C, après un traitement préalable sous vide de 15 heures à cette température.

I) Influence du nickel issu de la réduction totale de l'oxyde

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Echantillon	t_i mn	$10^3 \frac{k_{a-I}}{mn}$
NiO	14,3	13,3
NiO rebroyé	17,6	12,6
NiO + Ni	25,2	12
NiO rebroyé traité 4 heures par H_2 à 100°C	15,8	13,4
NiO + Ni traités 4 heures par H_2 à 100°C.	19,0	13,3

Les traitements effectués sur l'oxyde seul montrent que sa réactivité est diminuée par un broyage mais augmentée par un traitement à l'hydrogène à 100°C, effet sans doute lié à l'apparition de traces de nickel.

La présence initiale du métal ne change pratiquement pas la vitesse de réduction mais allonge la période d'induction. L'eau provenant de l'élimination de la pellicule d'oxyde entourant le nickel doit être responsable de ce phénomène, car les effets observés sont très semblables à ceux décrits lors de l'étude de l'influence de la vapeur d'eau. A l'appui de cette conclusion, on note encore que l'effet inhibiteur est amoindri si la couche superficielle d'oxyde recouvrant le nickel est réduite à basse température avant le traitement habituel sous vide. La surface de l'oxyde est alors moins recouverte par la vapeur d'eau.

2) Action du nickel issu de la décomposition "in situ" de son formiate

Le mélange mécanique d'oxyde et de formiate de nickel dihydraté est traité sous vide à 80°C jusqu'à déshydratation complète du sel, avant de subir les traitements décrits. Le formiate anhydre est transformé en nickel lors de la montée de température à 220°C. Les mêmes expériences ont été réalisées en plaçant une quantité égale de formiate soit au-dessus, soit au-dessous du lit d'oxyde. Dans ce cas, des fibres de quartz isolent les deux solides. Les résultats relatifs à cette série de mesures sont reportés dans le tableau V.

TABLEAU V

Echantillon	t_i mn	$10^3 k_a$ mn ⁻¹
NiO rebroyé	17,6	12,6
NiO mélangé au formiate	11,6	16,4
NiO	14,3	13,3
NiO placé au-dessus du formiate	15	17,3
NiO placé au-dessous du formiate	14,7	17,4

On n'observe une diminution nette de la période d'induction que pour le mélange mécanique. Par contre, dans tous les cas, la vitesse k_a est plus élevée. Le premier de ces effets semble dû au nickel ajouté. Il faut noter à ce sujet que le métal provenant du formiate est d'une part plus divisé que celui issu de la réduction totale de l'oxyde et que d'autre part il n'est pas oxydé superficiellement. Le second effet paraît lié à des phénomènes secondaires. Il pourrait y avoir une action promotrice des gaz de décomposition du formiate. Les résultats de B. DELMON ⁽²⁹⁾ tendent plutôt à montrer le contraire, mais ses expériences, poursuivies sous des vides peu poussés, sont difficilement comparables aux nôtres. De plus, la moins bonne désorption de l'oxyde, provoquée par la présence des fibres de quartz et du nickel peut entraîner, comme il a été noté précédemment, une augmentation de k_a .

Il découle des résultats précédents que l'action du nickel ajouté mécaniquement est nulle si le métal est oxydé en surface et très faible s'il est formé "in situ". Le fait que dans les deux cas, le traitement préalable se soit accompagné d'une contraction des particules semble indiquer la nécessité d'un contact très intime pour obtenir un effet catalytique important. On peut espérer un tel résultat d'un traitement sous vide de l'oxyde à température suffisante, ⁽⁴¹⁾ les germes de nickel qui apparaissent alors devant se trouver fortement imbriqués dans la matrice d'oxyde.

B. INFLUENCE DU NICKEL ENGENDRE PAR TRAITEMENT DE L'OXYDE SOUS VIDE A TEMPERATURE MOYENNE

Afin d'obtenir une répartition homogène du métal au sein de l'échantillon, nous opérons sur des prises de 30 mg . Les traitements préalables, de 15 heures sous vide, sont effectués entre 200 et 380°C. Ils sont suivis soit d'une étude cinétique de la réduction à 240°C sous une pression d'hydrogène de 130 torr, soit d'un dosage magnétique du nickel.

1) Mesures cinétiques

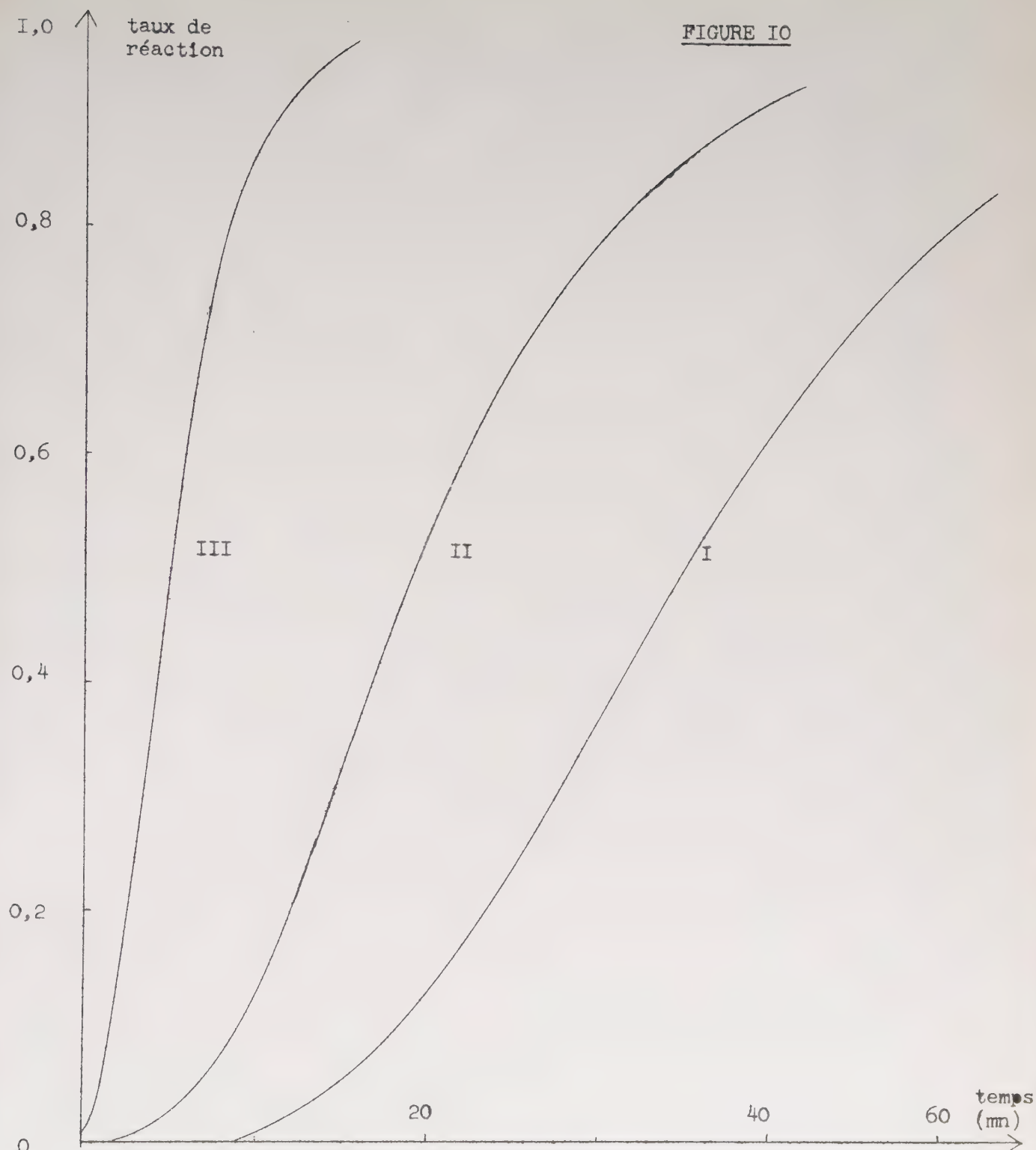
La figure 10 reproduit les isothermes de réduction relatives aux traitements préalables à 220, 280 et 340°C, et la figure 11 rend compte de l'ensemble des résultats. Une augmentation de température, d'abord sans effet notable entre 200 et 220°C provoque ensuite d'importantes variations de t_i et k_a , dues à l'apparition de germes métalliques. La température de 220°C est donc bien la plus favorable à un nettoyage poussé de la surface de l'oxyde sans risque de formation de métal. Au-delà, on observe, vers 350°C, une accélération maximale de la réaction; k_a est alors 5,5 fois supérieure et t_i 30 fois inférieure aux valeurs normales.

2) Dosages magnétiques

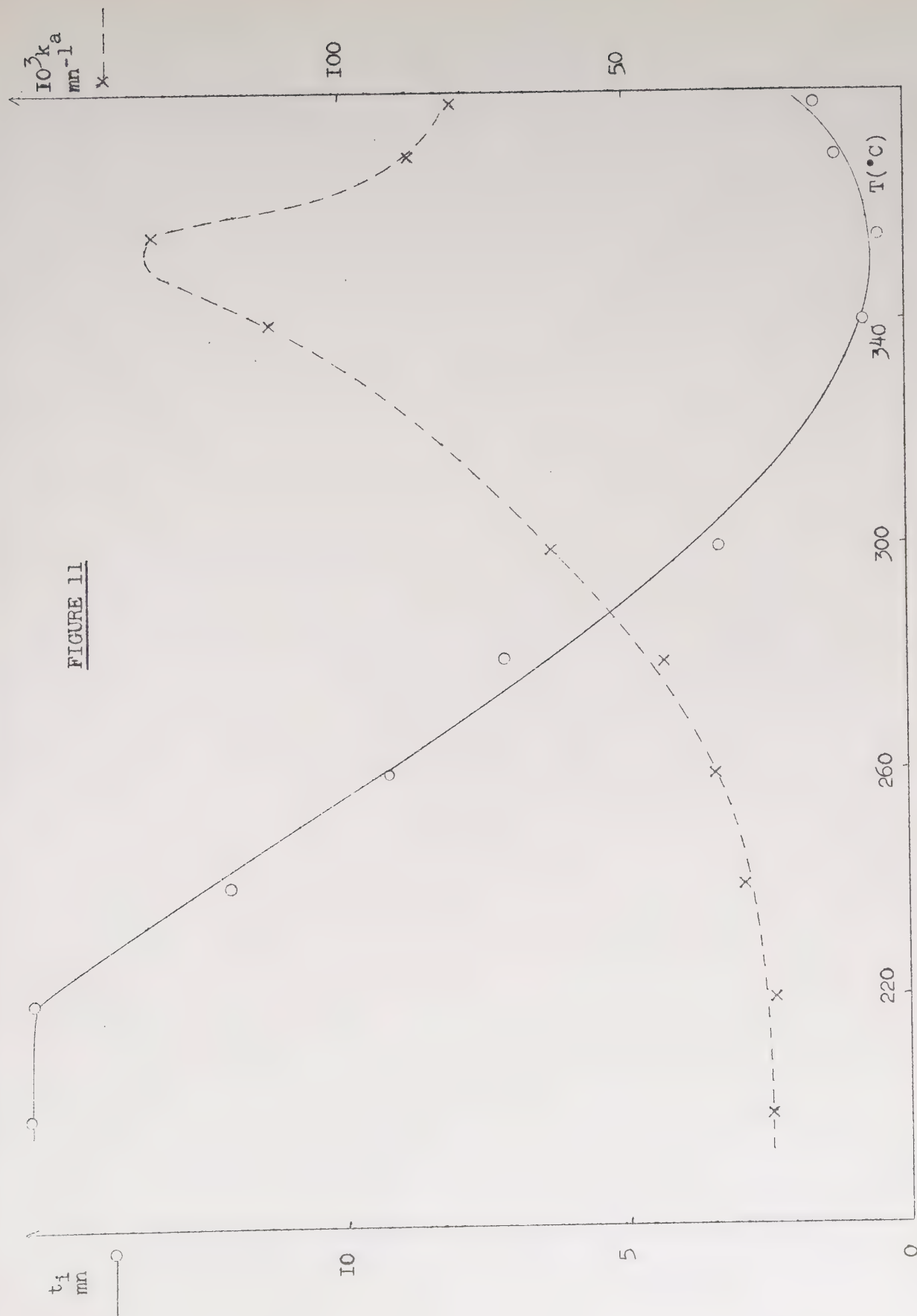
L'appareil utilisé permet d'obtenir le même vide limite que l'appareil de mesures cinétiques. Il s'en distingue cependant par l'absence de circuit de recirculation gazeuse et donc par un positionnement différent des rodages par rapport à la nacelle.

Les quantités de nickel apparu, exprimées en taux d'oxyde transformé en métal, sont reportées sur la figure 12. Faibles jusqu'à 280°C, elles augmentent très vite par la suite. La grande dispersion des points expérimentaux par rapport à la courbe moyenne ne permet pas de dire s'il existe ou non une discontinuité autour du point de CURIE du nickel (360°C).

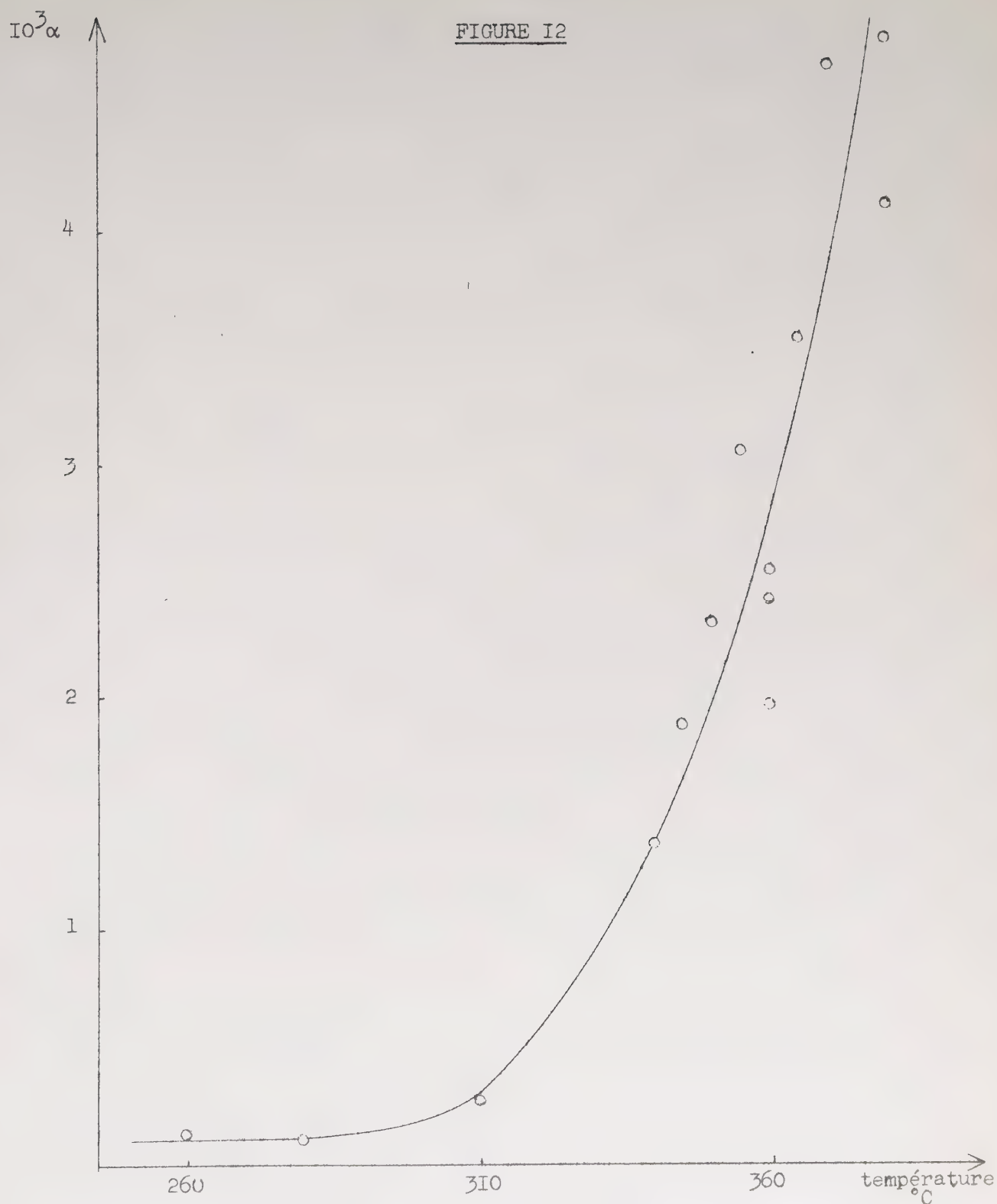
DUGLEUX et DOREMIEUX (⁴²) ont attribué cette apparition de métal, non conforme aux données de la thermodynamique, à une réduction superficielle de l'oxyde par des vapeurs organiques chimisorbées ou provenant de la graisse des rodages.



Isothermes de réduction à 240°C sous 130 torr d'hydrogène après traitements préalables à 220, 280 et 340°C . (courbes I, II et III).



Variation de t_i et k_a mesurées à 240°C sous 130 torr d'hydrogène, en fonction de la température du traitement préalable.



Quantités de nickel apparu sur NiO en fonction de la température du traitement préalable.

Une série d'expériences relatives à des traitements de 15 heures, sous vide, de 350°C et dont les résultats sont résumés dans le tableau VI nous a conduit à la même conclusion.

TABLEAU VI

Echantillon	Vide torr	Graisse	$10^3 \alpha$
NiO calciné dans l'air à 500°C I	$4 \cdot 10^{-7}$	-	0,154
NiO II	$4 \cdot 10^{-7}$	-	0,460
NiO III	$3.4 \cdot 10^{-6}$	Apiezon N	2,32
NiO IV	$3.4 \cdot 10^{-6}$	- H	1,37
NiO V	$3.4 \cdot 10^{-6}$	Silicones	2,05

Les deux premiers échantillons ont été placés dans un appareil sans graisse, traités dans les conditions choisies et ensuite scellés sans remise à l'air. Les trois autres ont été élaborés directement dans l'appareil de mesures magnétiques. Le solide I, dont la surface est la plus propre, n'est guère plus ferromagnétique que l'oxyde initial, non traité. L'augmentation de la teneur en nickel, constatée pour l'oxyde II, provient d'une réduction par les hydrocarbures chimisorbés à la surface du produit initial. Enfin, les valeurs obtenues pour les autres échantillons sont liées à une réduction par les vapeurs volatiles de la graisse des rodages, et dépendent donc de la nature de celle-ci.

3) Comparaison des résultats

La confrontation de l'évolution de la teneur en nickel à celle des valeurs des grandeurs cinétiques amène deux remarques. Tout d'abord, dans le domaine 220-280°C la quantité de nickel formé demeure constante alors que t_i et k_a varient déjà fortement. Ceci implique que la réduction est sensible à de faibles traces métalliques. Il faut noter cependant que les vapeurs de graisse étant responsables du phénomène, le nombre et la disposition des rodages de

l'appareil interviennent. De ce fait, les quantités de métal, apparues dans l'appareil de magnétochimie, sont probablement les plus faibles. De plus, dans nos conditions limites, (78°K , 6000 oersted) les germes de taille inférieure à environ $50 \text{ \AA}$, ne sont pas ferromagnétiques, ce qui peut introduire une erreur dans la mesure. Les courbes des figures II et I2 ne sont donc en toute rigueur comparables que qualitativement. En second lieu, la vitesse de réduction est diminuée après traitements à température supérieure à 350°C , alors que la quantité de métal formé continue à croître. Nous avons attribué cet effet à une modification de l'état de division du nickel au voisinage de son point de CURIE. Si l'on suit par la méthode B.E.T., à l'argon, l'évolution de la texture de nickel ex oxalate en fonction de sa température de traitement sous vide (figure I3), on constate une accélération du frittage dans cette zone. Dans le cas de l'oxyde contenant du métal, il pourrait se produire alors un décollement des deux phases solides, ce qui entraînerait une diminution de l'étendue de l'interface réactionnelle.

C. INFLUENCE DE L'ELIMINATION DU NICKEL METALLIQUE DE L'OXYDE PARTIELLEMENT REDUIT

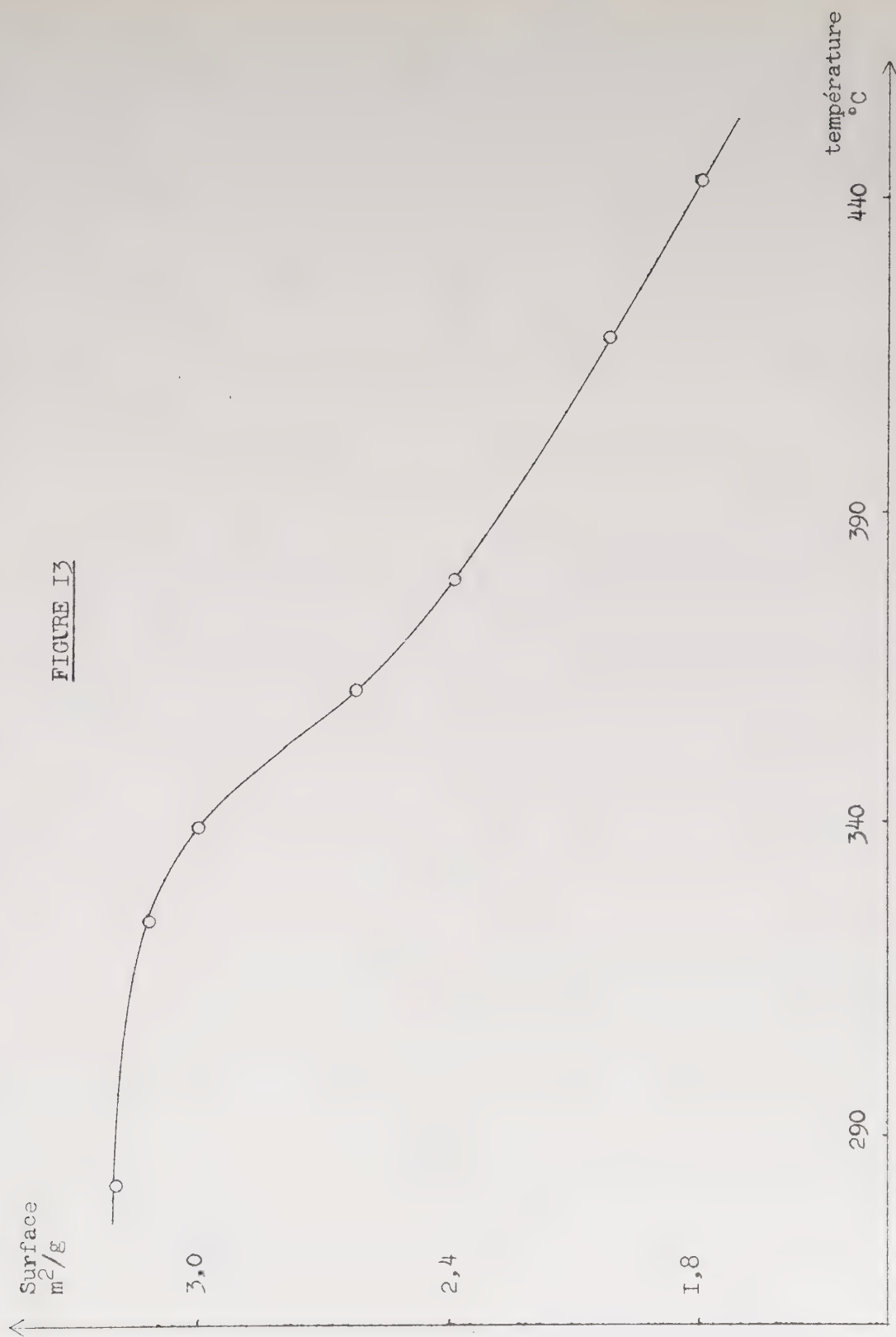
L'idée d'éliminer le métal d'échantillons partiellement transformés et de suivre la réduction de l'oxyde restant est due à BOLDYREV et ERMOLAEV (¹⁵). D'après ces auteurs les produits dénichelés ont une réactivité identique à celle de l'oxyde initial. L'extraction est réalisée au moyen d'une solution aqueuse de sel mercurique dans un appareillage permettant d'opérer à l'abri de l'air. Les échantillons partiellement réduits y sont préparés directement, dans des conditions où la diffusion intergranulaire est sans doute limitative. Il nous a semblé utile de reprendre ces expériences, en formant les solides dans les conditions exactes des mesures cinétiques. Nos réductions sont conduites sur des prises de 150 à 200 mg, à 220°C , sous 500 torr d'hydrogène, à la suite du traitement sous vide habituel.

1) Mode opératoire

a) Mise à l'air des échantillons

La réaction est stoppée par trempe à un degré de transformation déterminé. Afin d'éviter une réoxydation brutale du métal lors de sa remise à l'air,

FIGURE 13



Variation de surface spécifique du nickel issu de la décomposition d'un oxalate de nickel dihydraté, en fonction de la température de traitement sous vide.

le protocole suivant a été adopté. L'échantillon est conservé, pendant 24 heures, sous hydrogène "in situ". Durant cette période, le liquide cryogénique des pièges, non renouvelé, s'élimine. Ceci permet à l'eau condensée de s'évaporer lentement et d'oxyder superficiellement le nickel. La fine pellicule d'oxyde, ainsi formée sur le métal, le passive. Le produit est alors mis à l'air.

b) Mise en solution du métal

Deux techniques ont été testées en vue d'obtenir l'élimination complète du nickel.

α - Méthode au chlorure mercurique ⁽⁴³⁾

Une solution aqueuse à 4 % de chlorure mercurique, faiblement acidulée, permet d'attaquer le métal, même passivé, à température ambiante. La dissolution s'accompagne d'un intense dépôt de calomel autour des grains de solide. On l'élimine, après lavage et séchage, par sublimation sous vide vers 400°C. Ce traitement a l'inconvénient de laisser une quantité relativement importante de nickel (> 0,1 %) sur les échantillons.

β - Attaque par une solution méthanolique de brome à 10 % en volume

Ce procédé, dû à WERNER et coll. ⁽⁴⁴⁾ a été récemment utilisé par SASSOULAS ⁽⁴⁵⁾ et par JAMEY ⁽⁴⁶⁾ dans le cas du nickel Raney.

L'échantillon partiellement réduit est plongé à température ambiante dans la solution d'attaque. En moins d'une heure, le nickel passe en solution sous forme de bromure, de manière tout à fait sélective. L'oxyde restant, vert, est lavé au méthanol anhydre puis séché à l'étuve à 120°C. Sa teneur résiduelle en élément ferromagnétique dépasse à peine celle de l'oxyde initial.

2) Réduction des oxydes partiellement transformés puis dénickelés

a) Essais de contrôle sur l'oxyde seul et sur son mélange mécanique avec le nickel

Le tableau VII rend compte de ces expériences.

TABLEAU VII

Echantillon	t_1 mn	$IO_{mn}^3 \cdot k_a$
NiO	14,3	13,3
NiO traité par $Br_2 + CH_3OH$	13,8	13,9
NiO rebroyé	17,6	12,6
NiO + Ni traité par $Br_2 + CH_3OH$	17,6	39,2
NiO + Ni traité par $HgCl_2$	31,2	26,8

L'ensemble de ces essais dont on attendait qu'ils conduisent à des valeurs normales de k_a et t_1 indique l'existence d'effets perturbateurs importants. Nous retenons l'hypothèse d'une élimination incomplète, lors des lavages, du bromure ou du chlorure de nickel qui se fixent à la surface de l'oxyde lors du traitement d'extraction.

b) Réduction d'échantillons transformés à un taux α et dénickelés

Le tableau VIII fait état des résultats enregistrés.

TABLEAU VIII

Echantillon	α %	t_1 mn	$k_a IO_{mn}^3$
NiO + Ni, traité par $Br_2 + CH_3OH$	0	17,6	39,2
NiO réduit, traité par $Br_2 + CH_3OH$	5,3	16,9	38,4
NiO - - - -	11,7	14,4	39,5
NiO - - - -	26,8	10,25	34,0
NiO - - - -	46,0	10,5	37,3
NiO - - - -	65,8	20,1	37,4

La forte dispersion des valeurs de t_1 montre que l'état superficiel des oxydes est très variable. Les solides examinés semblent toutefois présenter une réductibilité comparable à celle du produit initial. Mais cette conclusion demeure encore sujette à caution, car l'effet perturbateur mentionné peut masquer la véritable influence de l'élimination du nickel.

D. CONCLUSIONS

Les essais de catalyse de la réaction par addition de nickel ont montré que la qualité des contacts entre les phases solides était au moins aussi importante que le nombre de ceux-ci. Ce résultat va dans le sens où l'effet promoteur du métal serait plus dû à des phénomènes de distorsion réticulaire, sur le front de réaction, qu'à une activation de l'hydrogène au contact du nickel.

En outre, le fait qu'un traitement préalable sous vide à température modérée augmente fortement la vitesse permet d'envisager qu'une action limitée de certains hydrocarbures, puisse transformer de manière spectaculaire le déroulement de la réaction.

CHAPITRE III

EVOLUTION DE LA TEXTURE DU SOLIDE ET EXAMENS MICROSCOPIQUES

Nous ne connaissons que deux références bibliographiques à ce sujet. D'une part, la variation de la surface spécifique de l'oxyde au cours de sa réduction, déterminée par la méthode B.E.T. a été suivie par YAMAGUCHI et MORIYAMA (²⁴). Il est difficile de tirer des enseignements précis de ces mesures car l'aire totale du solide représente la somme de deux valeurs dont l'une correspond au métal formé et l'autre à l'oxyde restant. D'autre part, CECH (¹⁶) a observé au microscope électronique les premiers stades de réduction, mais ses conditions opératoires sont très différentes des nôtres. Il réduit un monocristal de NiO à fort excès d'oxygène, à 650°C par des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau dilués dans l'argon. Pour des rapports $\frac{PH_2O}{PH_2}$ supérieurs à 4, il conclut à un début de réduction le long de lignes de cassures, tandis que pour des rapports inférieurs, la nucléation aurait lieu aux coins et aux bords du cristal.

A. ETUDE TEXTURALE.

1) Résultats relatifs aux échantillons partiellement réduits.

a) Technique expérimentale.

Nous utilisons la microbalance SARTORIUS ELECTRONO I VACUUM. Après dégazage sous vide à température ambiante, l'échantillon de masse 200 mg est partiellement réduit dans les conditions habituelles. Il est ensuite traité 15 heures sous vide à 200°C puis trempé à la température d'ébullition de l'azote liquide. On détermine sa surface globale par adsorption d'argon dont l'encombrement moléculaire est pris égal à 13,8 Å² (⁴⁷). La pression de vapeur saturante est déterminée par extrapolation des données de BORN (⁴⁸) relatives au liquide. La température est ensuite portée à -78°C et la pression d'argon abaissée à 3 torr. Il se produit une désorption totale de l'adsorbat physique. Le gaz inerte résiduel favorise les échanges thermiques lors de l'introduction d'une pression d'oxygène de 1 torr.

On note la quantité initiale chimisorbée de ce gaz. Une prise de poids ultérieure, très lente est sans doute due à un début d'oxydation du métal en profondeur ⁽⁴⁹⁾.

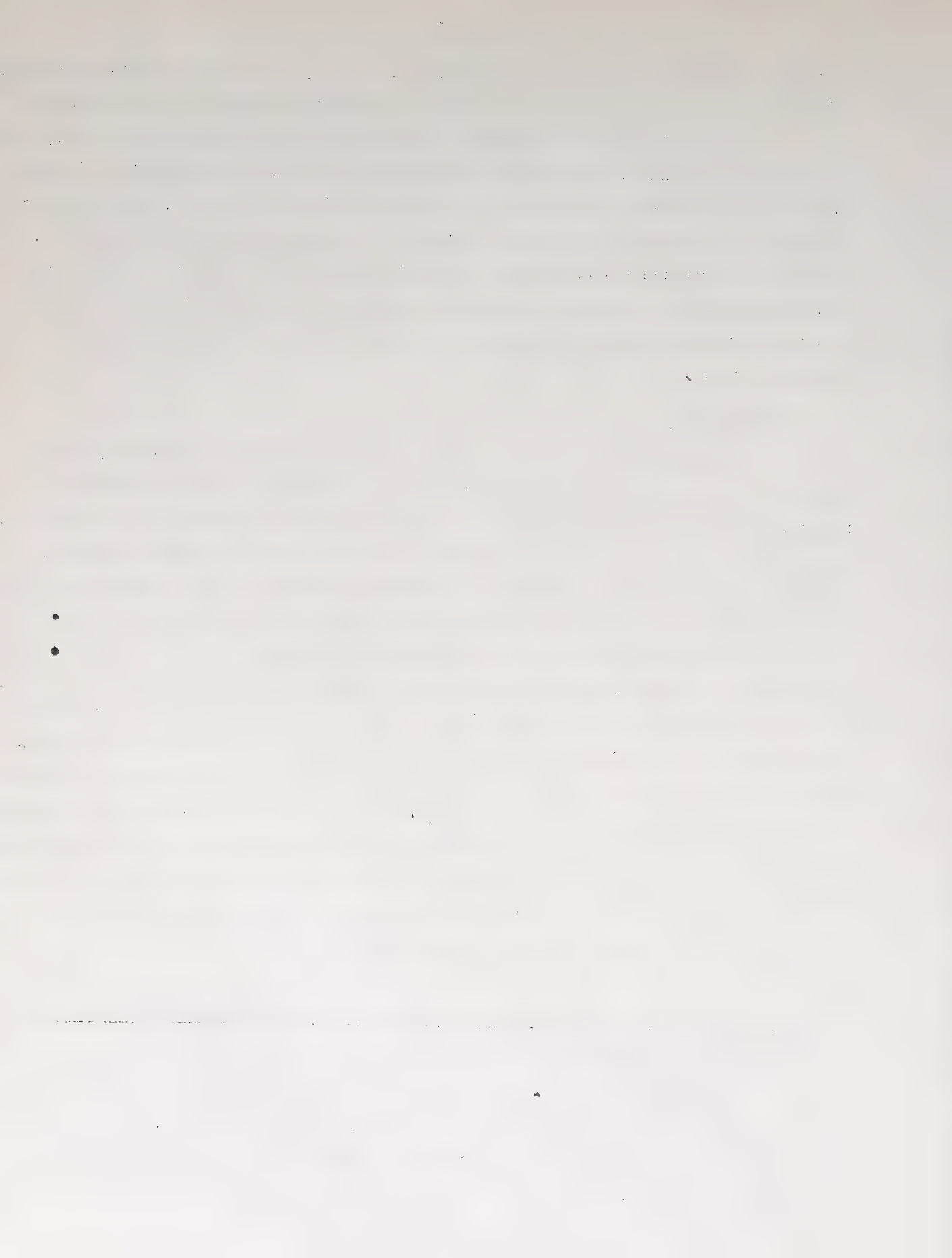
La chimisorption d'oxygène, nulle pour l'oxyde initial est de 0,91 mg par gramme de nickel pur de surface spécifique $1,2 \text{ m}^2$. A une quantité d'oxygène adsorbé de 1 mg correspond donc une surface en métal de $1,32 \text{ m}^2$. Remarquons qu'en admettant l'existence de $1,47 \cdot 10^{19}$ atomes de nickel par unité d'aire ⁽⁵⁰⁾, cette adsorption correspond sensiblement à la fixation de deux atomes d'oxygène par atome superficiel de nickel. Aux taux de réduction intermédiaires, la surface en oxyde non transformé est donnée par la différence entre les aires totale et métallique.

b) Résultats.

Ils sont rapportés à un gramme d'oxyde initial et reportés sur la figure 14. La courbe I, comparable à celle de YAMAGUCHI, met en évidence un maximum étalé dans l'évolution de la surface globale. L'examen de la courbe II, montre que l'état de division du nickel, d'abord constant, diminue ensuite, principalement en fin de réaction. Ce résultat traduit le rôle exercé par l'oxyde dans la stabilisation de la texture du métal. En outre, le calcul montre qu'un taux de réduction de 0,002 suffit à produire la quantité de nickel théoriquement nécessaire à l'établissement d'une couche unimoléculaire d'oxygène sur l'oxyde. Le fait qu'au degré de transformation de 0,05, la surface en métal soit encore dix fois plus faible que la surface en oxyde confirme le caractère topochimique de la réaction. Sur la courbe III, enfin, on constate une décroissance rigoureusement linéaire de la surface en oxyde. Ce résultat paraît à première vue surprenant puisque la réduction doit s'accompagner d'une diminution de la taille des grains d'oxyde et donc d'un accroissement de l'état de division de celui-ci. Il nous a conduit à envisager l'inaccessibilité de l'argon ou de l'oxygène à l'interface réactionnelle à basse température.

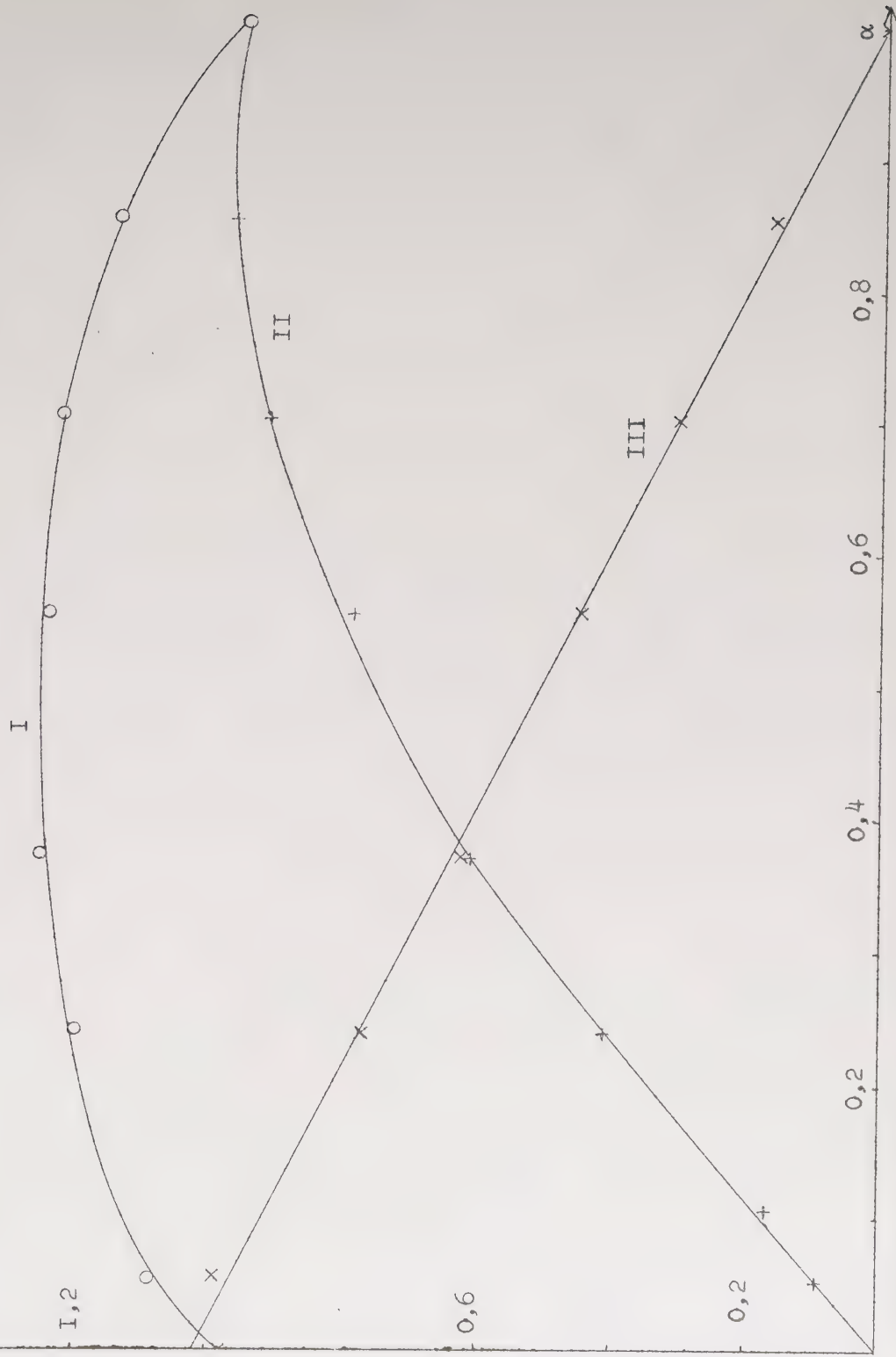
2) Evolution réelle de la texture de l'oxyde et détermination de l'étendue de l'interface réactionnelle.

La surface spécifique d'échantillons partiellement réduits et dénichelés à l'aide de la solution méthanolique de brome, a été déterminée. Les résultats, rapportés comme précédemment à un gramme d'oxyde initial, sont consignés sur la figure 15 (courbe I).

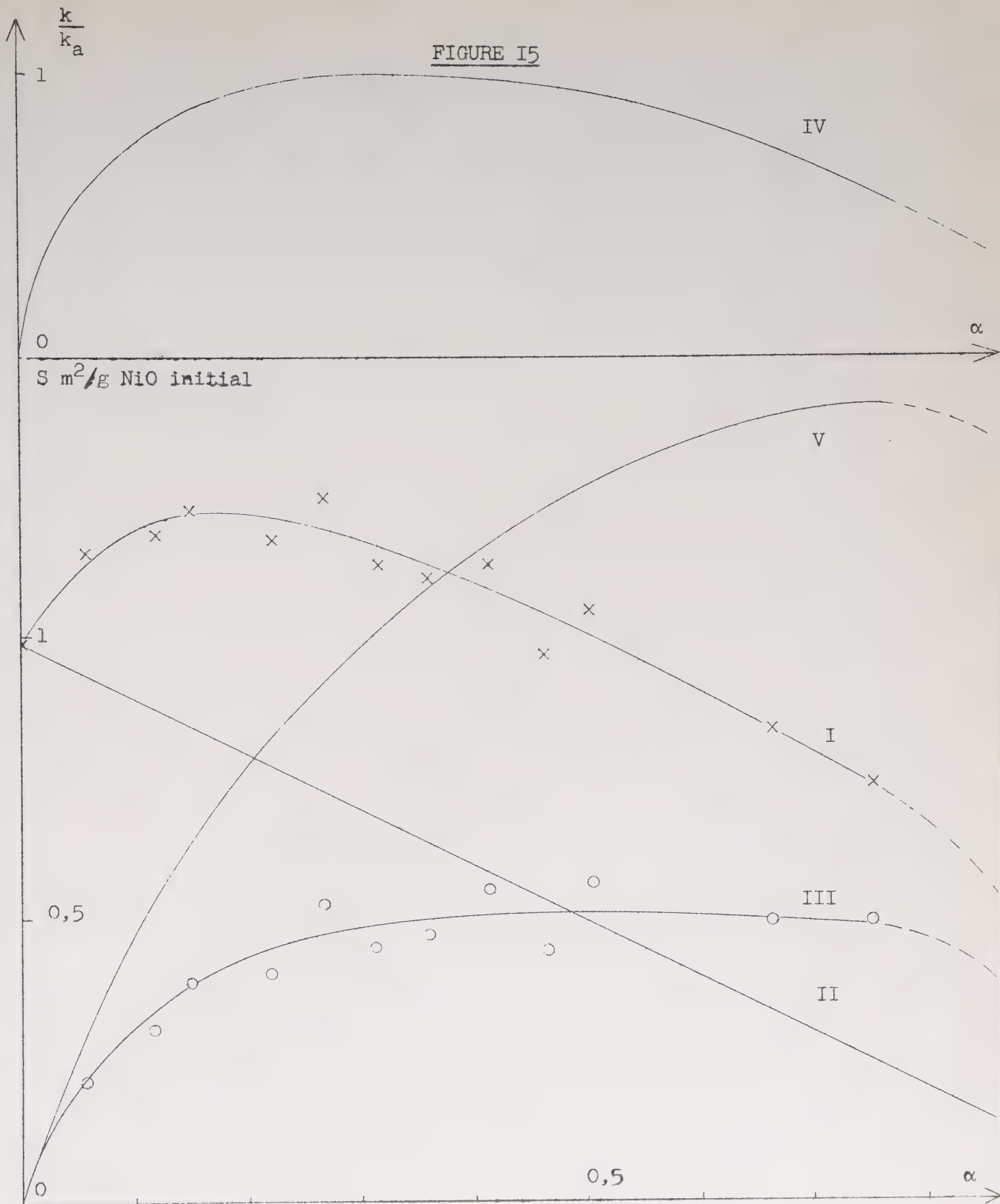


$S_{m^2/g \text{ NiO initial}}$

FIGURE I 4



Courbes de variation en fonction du taux de réduction de la surface totale (I) de la surface en oxyde restant (II) et de la surface en nickel (III).



Courbes de variation en fonction de α des surfaces en oxyde accessible (I) et inaccessible (II) à l'argon, de l'interface métal-oxyde (III) des variations du rapport $\frac{k}{k_a}$ (IV) et de l'aire métallique totale (V)

Ils prouvent la validité de l'hypothèse envisagée ci-dessus. En effet, l'aire de l'oxyde, constamment supérieure à sa surface apparente (courbe II) dépasse même la surface totale des solides biphasés jusqu'à un taux de transformation de 0,25. La nécessité d'un excellent contact entre l'oxyde et le métal pour qu'apparaisse l'activité catalytique de ce dernier est d'ailleurs une raison supplémentaire de penser que la distance séparant les deux solides dans la zone réactionnelle est extrêmement faible. Si l'hydrogène ou l'eau peuvent atteindre ou quitter le front de réaction vers 500°K, sans doute par migration superficielle, il n'en est plus de même de l'argon à 78°K.

Une conclusion identique a été adoptée en ce qui concerne l'accessibilité de l'oxygène, dans les conditions expérimentales de la mesure de l'aire métallique, pour deux raisons supplémentaires. D'une part, la vitesse de cette adsorption est indépendante du taux de réaction. D'autre part, le cas que nous envisageons est très comparable à celui du nickel, obtenu par décomposition sous vide de formiate impur et partiellement recouvert d'impuretés constituées d'oxydes non réductibles (MgO , CaO et Al_2O_3). Nous avons vérifié que pour un tel produit, l'aire métallique est très inférieure à la surface totale ; il n'y a donc pas migration superficielle de l'oxygène chimisorbé sous la couche d'oxyde.

Compte tenu de ces considérations, la différence entre les surfaces réelle (courbe I) et apparente (courbe II) de l'oxyde représente l'étendue $\dot{I}$ de l'interface réactionnelle (courbe III).

La variation de la vitesse de réaction en fonction de α est indiquée sur la courbe IV. L'accord entre les variations de k et de $\dot{I}$ peut être considéré comme très acceptable, si l'on se souvient que ce dernier facteur est déduit de trois mesures très délicates. Toutefois, pour des taux de transformation supérieurs à 0,5, la vitesse diminue bien plus rapidement que l'étendue de l'interface. L'explication de ce phénomène sera donnée plus loin.

Enfin, la courbe V, montre l'évolution de l'aire métallique réelle, obtenue par addition à l'aire apparente (figure 14, courbe II) de la valeur $\dot{I}$. Il apparaît que le frittage du nickel se manifeste en fait dès les faibles degrés de transformation, s'accroît vers $\alpha = 0,5$ et conduit à un effondrement de la surface au-delà de $\alpha = 0,75$.

B. ETUDE MICROSCOPIQUE DE LA REDUCTION ⁽¹⁶⁾ ⁽³²⁾.

Les échantillons partiellement réduits dans les conditions habituelles ont été examinés au microscope électronique J.E.M. 5 V. avant et après élimination du nickel métallique. Le cliché "a" représente l'échantillon initial. On ne note pas par la suite, de modification de la taille des grains jusqu'à des taux de transformation de 0,3 ou 0,4 : le nickel engendré ne se sépare donc pas de la matrice d'oxyde. Quand le taux de transformation atteint la valeur 0,5, on constate un début d'agglomération des particules. Le phénomène s'accroît par la suite et devient nettement visible sur le cliché "b" correspondant à $\alpha = 0,82$. Ceci précise les conclusions de l'étude texturale : le frittage du nickel est produit par adhérence d'éléments issus de grains voisins d'oxyde ; il est d'autant plus marqué que le taux de réaction est important.

La comparaison des clichés "c" et "d" obtenus après élimination du métal par la solution de chlorure mercurique et des photographies "e, f, g et h" réalisées après dénickelage par la solution méthanolique de brome confirme que la seconde méthode est plus efficace.

Pour des degrés de transformation, faibles et moyens, le phénomène intéresse un assez petit nombre de grains dont une fraction importante est par conséquent réduite. Quand le taux de réaction augmente, le nombre de grains touchés croît. Des particules sont peut-être alors totalement réduites, mais les clichés ne peuvent en rendre compte puisque l'extraction du nickel les supprime. Il n'existe pratiquement plus de grains intacts à $\alpha = 0,6$ et 0,82 (clichés c et h) ; seules quelques arêtes vives demeurent.

La photographie "i" obtenue après modification des conditions de réduction ($P_{H_2} = 100$ torr, $T = 260^\circ C$) indique qu'il ne se forme qu'un très petit nombre de germes métalliques sous vide lors du passage de la température du traitement préalable à celle de la réduction, puisque l'aspect de l'échantillon est sensiblement le même que sur le cliché "g".

En outre, lorsqu'un grain est attaqué, la réduction ne progresse pas sur toute sa surface, mais à partir d'une faible partie de celle-ci. Il est même fréquent que la particule soit attaquée préférentiellement en volume (clichés f, g, h). Le nickel apparaît donc bien sous forme d'îlots en nombre limité, jouant le rôle de germes pour la suite du processus. La non formation d'un film superficiel est encore confirmée par la diffraction des électrons. Le diagramme obtenu par réflexion de la surface du produit réduit à $\alpha = 0,08$ comporte les seules raies de l'oxyde.

•

• • • • •

•

•

Par ailleurs, l'ordre dans lequel les grains sont attaqués ne semble pas dépendre de leur géométrie car les particules intactes après réduction partielle ont des tailles identiques à la moyenne obtenue pour le produit initial et leur forme n'a rien de particulier.

Enfin, on constate de manière tout à fait générale que l'interface est constituée de zones fortement déchiquetées. Ceci explique que son étendue maximale ($0,5 \text{ m}^2/\text{g}$) soit relativement grande alors que la réaction est fortement localisée.

En ce qui concerne la nature des centres de nucléation et leur situation on peut formuler plusieurs remarques. Tout d'abord, FENSHAM ⁽⁵¹⁾ a étudié la chimisorption de l'hydrogène sur l'oxyde de nickel en voisinage immédiat de la température du début de réduction. Le taux de recouvrement est très faible et l'adsorption aurait lieu sur les trous positifs Ni^{3+} associés à la non stoechiométrie de l'oxyde, trous qui constitueraient les sites de prénucléation de la phase métallique. A l'appui de cette hypothèse notons que la réactivité de notre oxyde est très inférieure à celle de préparations voisines ⁽²¹⁾ ⁽²⁴⁾ alors que sa stoechiométrie est particulièrement bonne. De plus, un traitement sous vide à température ambiante conduit à des vitesses de réduction de 25 % supérieures à celles observées après traitement à 220°C . Dans ce dernier cas, il y aurait désorption de micro-traces d'oxygène superficiel avec réduction consécutive des ions Ni^{3+} en Ni^{2+} . Notons toutefois, que les relations entre la réactivité de l'oxyde vis à vis de l'hydrogène et l'écart à la stoechiométrie demeurent sujettes à caution. Une modification de ce dernier facteur par dopage ^(11, 13, 17, 23, 27) ou action de radiations ^(27, 28) a conduit à des résultats difficilement interprétables.

Les hypothèses d'une influence prépondérante pour la nucléation de défauts ponctuels (CECH) ou microscopiques (FENSHAM) ne sont pas contradictoires car il est vraisemblable que les sites Ni^{3+} , très peu nombreux, se situent tout au moins préférentiellement en des zones particulières de la surface. Enfin, nous pensons que l'existence d'interfaces oxyde-oxyde entre grains voisins doit avoir une importance non négligeable. Ces zones de contact peuvent empêcher l'accès de sites d'attaque à l'hydrogène et ralentir la réaction ou, tout aussi bien, être l'objet de perturbations locales la favorisant ; en effet, les grains d'oxyde ont une forte tendance à former des agrégats, ce qui implique l'existence de forces dont la nature semble encore inconnue. Les expériences décrites ci-dessus ne permettent pas de conclure, les échantillons étant dispersés aux ultra-sons avant leur examen au microscope électronique.

Les résultats précédents donnent à penser qu'il est possible d'accélérer considérablement la réduction en créant artificiellement une interface réactionnelle occupant entièrement la surface de tous les grains. Après traitement de l'oxyde à 350°C sous vide, la vitesse de réduction est effectivement multipliée par un facteur 5,5. Le dernier cliché "j" montre qu'après germination artificielle, l'attaque progresse à partir d'un plus grand nombre de centres. Mais le facteur d'accélération obtenu demeure encore assez éloigné de celui que l'on pourrait atteindre si tous les grains étaient attaqués de manière uniforme.



a NiO initial $\underline{2\mu}$



b NiO réduit $\underline{2\mu}$

$\alpha = 0,82$



c NiO réduit $\underline{1\mu}$

$\alpha = 0,34$



d NiO réduit $\underline{1\mu}$

$\alpha = 0,6$

Ni éliminé par HgCl_2



e NiO réduit 1μ

$\alpha = 0,135$



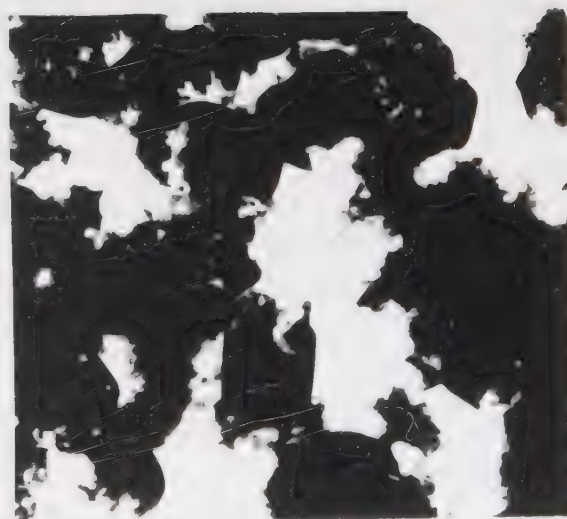
f NiO réduit 1μ

$\alpha = 0,185$



g NiO réduit 1μ

$\alpha = 0,51$



h NiO réduit 1μ

$\alpha = 0,82$

Ni éliminé par la solution méthanolique de Brome



i NiO réduit

$$\alpha = 0,58$$

Réduction sous une
pression d'hydrogène
de 100 torr
à 260°C

germination artificielle

sous vide

à 350°C



j NiO réduit

$$\alpha = 0,19$$

Ni éliminé par la solution méthanolique de brome

CHAPITRE IV

RECHERCHE DES LOIS REGISSANT LA CINETIQUE

CONCLUSIONS

A. ETUDE DU PROCESSUS DE GERMINATION

Comme il a été mentionné, les sites potentiels de germination, pour être accessibles à l'hydrogène sont obligatoirement situés à la surface du solide.

L'activation par rapport au temps peut être instantanée ou suivre soit une loi d'ordre p , soit une loi de forme exponentielle. Cette dernière hypothèse, correspondant au mécanisme de ramification de chaînes de GARVER⁽⁵²⁾ peut être éliminée. Il lui correspondrait, en effet, une propagation très rapide de la réaction le long d'arêtes cristallines ou de fissures intérieures aux grains. Les clichés de microscopie électronique montrent qu'il n'en est pas ainsi.

Par ailleurs, nous avons observé que la réaction débutait à vitesse constante dès l'introduction de l'hydrogène. Faute de preuves supplémentaires, nous admettons que ce résultat suffit à éliminer l'hypothèse d'une germination suivant une loi de puissance ($p > 0$). Un tel cas semble d'ailleurs peu fréquent dans la pratique. On ne peut cependant pas conclure sans ambiguïté à une vitesse constante de germination ($p = 0$). La formation instantanée de très petits germes suivie d'une croissance "lente" de ceux-ci en-deçà d'une taille critique, pourrait conduire au même résultat. Ce concept est analysé en détail dans un ouvrage très récent de YOUNG⁽⁵³⁾. Bien que l'existence du phénomène ne fasse aucun doute, la notion de "petits" et de "gros" germes reste encore imprécise et les lois du passage de la vitesse lente de croissance à la vitesse normale ne sont pas connues.

En outre, les germinations instantanées et à vitesse constante doivent donner des transformées linéaires respectivement pour $\alpha^{1/3} = f(t)$ et $\alpha^{1/4} = f(t)$, au tout début de la réaction. L'application de ces lois à nos résultats n'a pas permis de trancher en faveur d'une hypothèse plutôt que de l'autre.

En définitive, c'est l'examen des clichés de microscopie électronique qui apporte l'argument le plus solide en faveur d'une germination à vitesse constante. Dans l'hypothèse d'une nucléation instantanée, la présence de grains non attaqués au cours de la réduction devrait en principe conduire à l'obtention d'un taux limite de transformation inférieur à 1, et de plus tous les germes devraient, à un même instant, avoir une taille identique. Ces faits sont contraires à nos observations. Enfin et surtout, compte tenu de l'ensemble des propriétés de notre oxyde, il paraît invraisemblable que certains grains puissent donner instantanément naissance à des germes alors que d'autres possèderaient une surface totalement inerte.

Nous admettrons donc, en première approximation, que la vitesse de germination demeure constante, au moins durant la première partie de la réaction. Il faut toutefois remarquer que ce terme se rapporte à l'unité de surface du solide encore intact et que le nombre de germes qui apparaissent effectivement pendant l'unité de temps, diminue progressivement. Au-delà de $\alpha = 0,5$, nous pensons enfin que des germes supplémentaires apparaissent en quantité non négligeable, par suite d'un effet de contamination des grains inattaqués par des particules partiellement ou totalement réduites.

La valeur $p = 0$ suppose que les sites potentiels de germination sont répartis au hasard sur la surface de l'échantillon, que leur nombre est élevé par rapport au nombre de germes réels et que leur probabilité d'activation est uniforme.

La figure I6 donne les transformées $\alpha^{1/4} = f(t)$ relatives à des réductions conduites à 200, 220 et 260°C sous pression d'hydrogène de 500 torr. Ce graphique confirme l'absence d'une vraie période de latence car l'abscisse à l'origine est au plus égale à la durée de l'introduction de l'hydrogène. Par cette même méthode, DELMON a déterminé des périodes d'incubation assez importantes, qui pourraient correspondre au temps nécessaire à nettoyer la surface du solide dans ses conditions expérimentales.

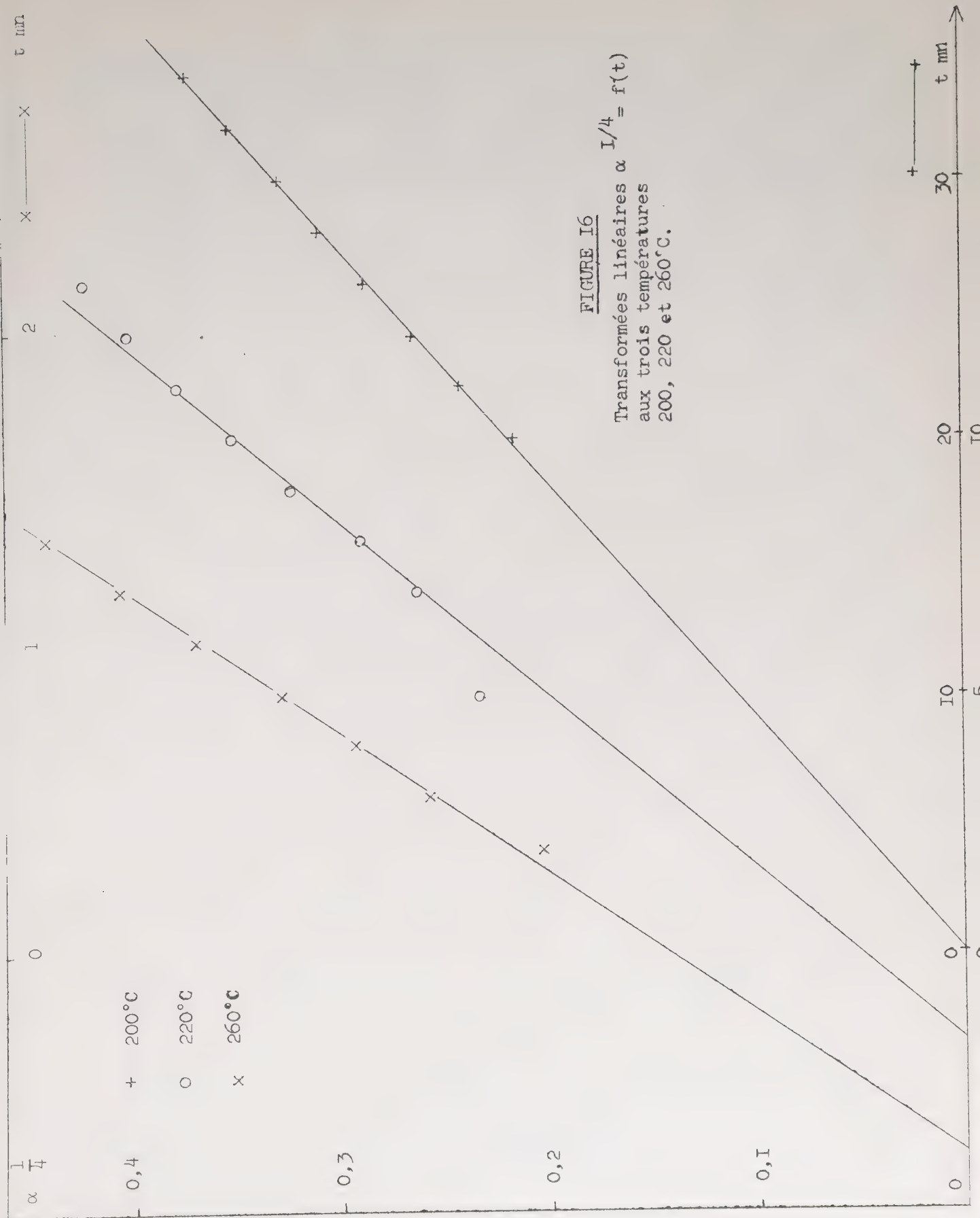


FIGURE 16

Transformées linéaires $\propto I^{1/4} = f(t)$
aux trois températures
200, 220 et 260°C.

B. PERIODE PRINCIPALE DE LA REACTION

Si l'on exclut la méthode d'analyse des isothermes qui consiste à les diviser a priori en plusieurs parties, on constate que les seules théories susceptibles de rendre compte de nos résultats sont celles d'EROFEEV (⁵⁴) et de MAMPEL (⁵⁵) .

1) Equation d'EROFEEV

Elle constitue une généralisation des résultats de BEL'KEVICH relatifs à une germination instantanée ($n = 3$) ou à vitesse constante ($n = 4$) et s'écrit :

$$\alpha = 1 - \exp (- K t^n) \quad (1)$$

Des valeurs $n = 1$ et $n = 2$ correspondraient respectivement à l'apparition de germes mono et bidimensionnels. Pour des germes tridimensionnels, n serait égal à $3 + \sigma$, σ désignant le nombre d'étapes élémentaires participant à la formation d'un germe.

Cependant les travaux de BEL'KEVICH sont relatifs à des processus de cristallisation et se rapportent donc à une germination dans la masse. En supposant à titre d'exemple la formation instantanée par unité de volume de N_0 germes sphériques, de vitesse de croissance radiale constante, on aurait normalement :

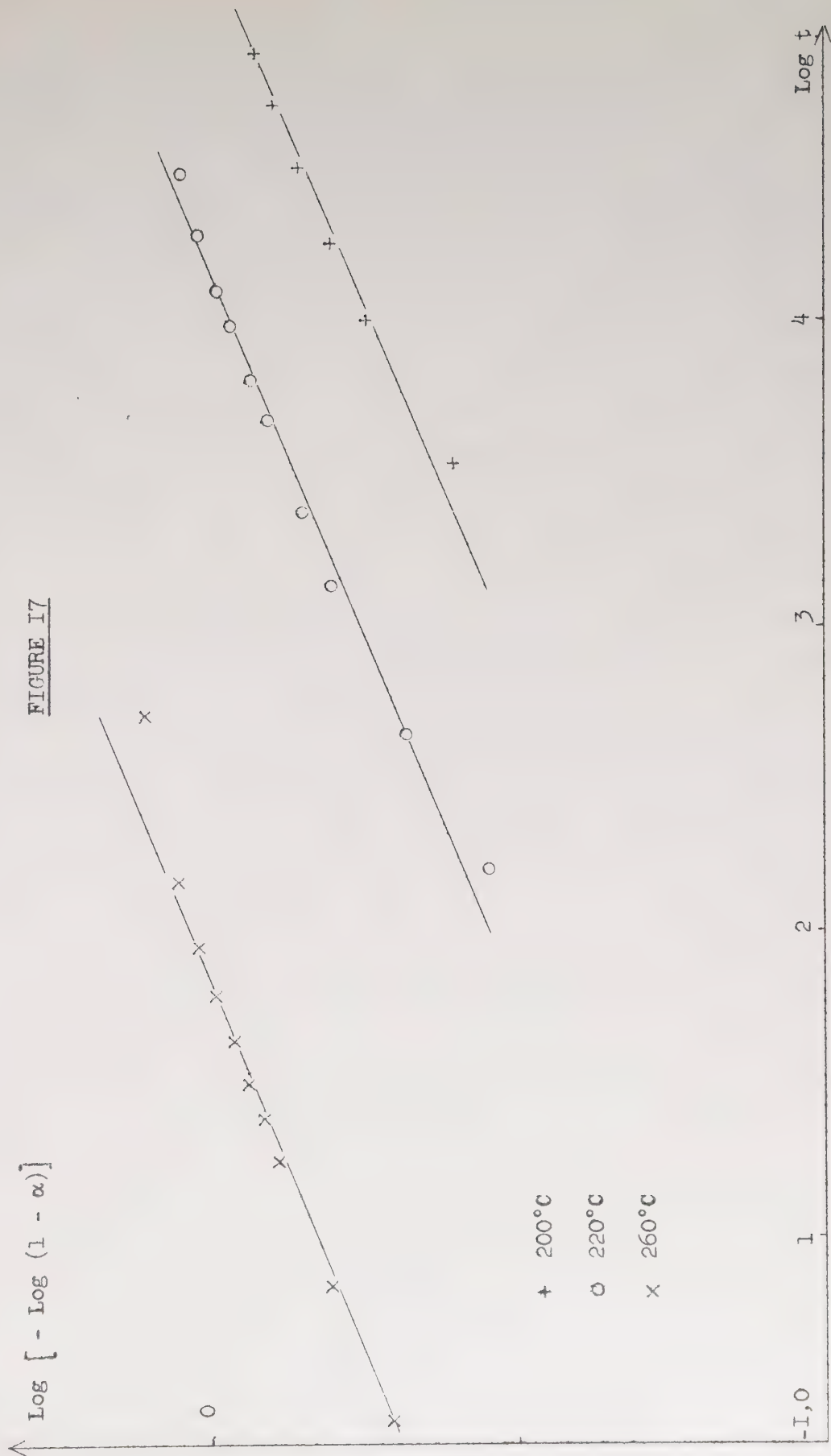
$$\alpha \sim t^3$$

Un terme $1 - \alpha$ est introduit dans l'équation donnant la vitesse, pour tenir compte de l'effet de recouvrement des germes d'où :

$\frac{d\alpha}{dt} \sim t^2 (1 - \alpha)$
expression qui, intégrée, conduit à l'équation (1) dans laquelle $n = 3$.

Dans le cas de la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène, BOLDYREV (¹⁵) trouve pour n , les valeurs 4 ou 2,4 suivant que le taux de transformation est inférieur ou supérieur à 0,4.

La figure I7 montre, dans notre cas, la variation de $\text{Log} (-\text{Log}(1-\alpha))$ en fonction de $\text{Log } t$, à trois températures de réduction. L'alignement des points est correct dans un large domaine, allant de $\alpha = 0,05$ à $\alpha = 0,7$ et la pente de ces droites correspond très sensiblement à $n = 2$. Il est malheureusement



Application de la transformée linéaire de l'équation d'EROFEEV à des réductions poursuivies à 200, 220 et 260°C

impossible de retenir l'hypothèse de germes bidimensionnels, ayant par exemple la forme de cylindres allongés. C'est pourquoi l'équation (1) ne nous paraît avoir, tout au moins ici, qu'une valeur approchée.

2) Théorie de MAMPEL

Nous supposons notre solide constitué de grains sphériques identiques, de rayon a_0 . Les germes, apparus à vitesse constante sur la surface, sont assimilés à des demi-sphères dont la croissance, isotrope, se poursuit à vitesse indépendante du temps. La complexité des calculs résulte de la nécessité de tenir compte, à l'aide des théories statistiques, des phénomènes d'ingestion de sites potentiels par des germes en croissance et de recouvrement réciproque des germes. L'utilisation des formules ainsi déduites, autrement que dans des conditions limites, ne peut se faire qu'à l'aide de tables numériques.

Précisément, au cours des dernières années, DELMON ⁽⁵⁷⁾ a fait établir à l'aide de calculatrices électroniques toute une série d'abaques. Il a examiné en détail la gamme de possibilités s'offrant à l'expérimentateur, et a rendu l'application de la théorie beaucoup plus aisée.

Il a traité aussi, de manière similaire, la germination instantanée que n'avait pas abordée MAMPEL. Ce cas doit permettre de rendre compte des isothermes de réduction obtenues après germination artificielle, puisque le nombre de germes engendrés par la voie normale est très inférieur à celui des germes initialement présents.

Toutefois, nos expériences de traitement préalable de l'oxyde à haute température, ayant été réalisées sur de très faibles masses d'échantillons, les courbes correspondantes ne sont pas suffisamment précises pour être valablement analysées. Nous nous en tiendrons donc au dépouillement des isothermes obtenues dans les conditions normales de réaction, en admettant une vitesse constante de germination pour les raisons précédemment exposées.

Les paramètres fondamentaux de la réaction sont contenus dans les deux grandeurs réduites :

$$A = \frac{4 \pi a_0^3 k'_g}{k_i}$$
$$T = \frac{k_i}{a_0} t$$

k'_g désigne la vitesse spécifique de germination rapportée à l'unité de surface; k_i est la vitesse linéaire d'avancement de l'interface, rapportée à l'unité d'aire de celle-ci, A est un nombre sans dimensions qui représente le nombre de germes apparaissant en moyenne sur chaque grain pendant le temps $\frac{a_0}{k_i}$ que met un germe né sur la surface pour atteindre le centre de la sphère.

L'exploitation de nos résultats est simplifiée par l'absence de périodes de latence. On obtient dès lors une valeur approximative de A en comparant les courbes expérimentales réduites : $\alpha = f(t/t_{0,5})$ à un réseau d'abaques théoriques. Il importe de souligner qu'une même courbe théorique peut correspondre à deux valeurs très différentes de A , 1 et 1000 par exemple. Il est donc nécessaire, avant d'appliquer la théorie d'avoir une idée précise de la façon dont se déroule la réaction.

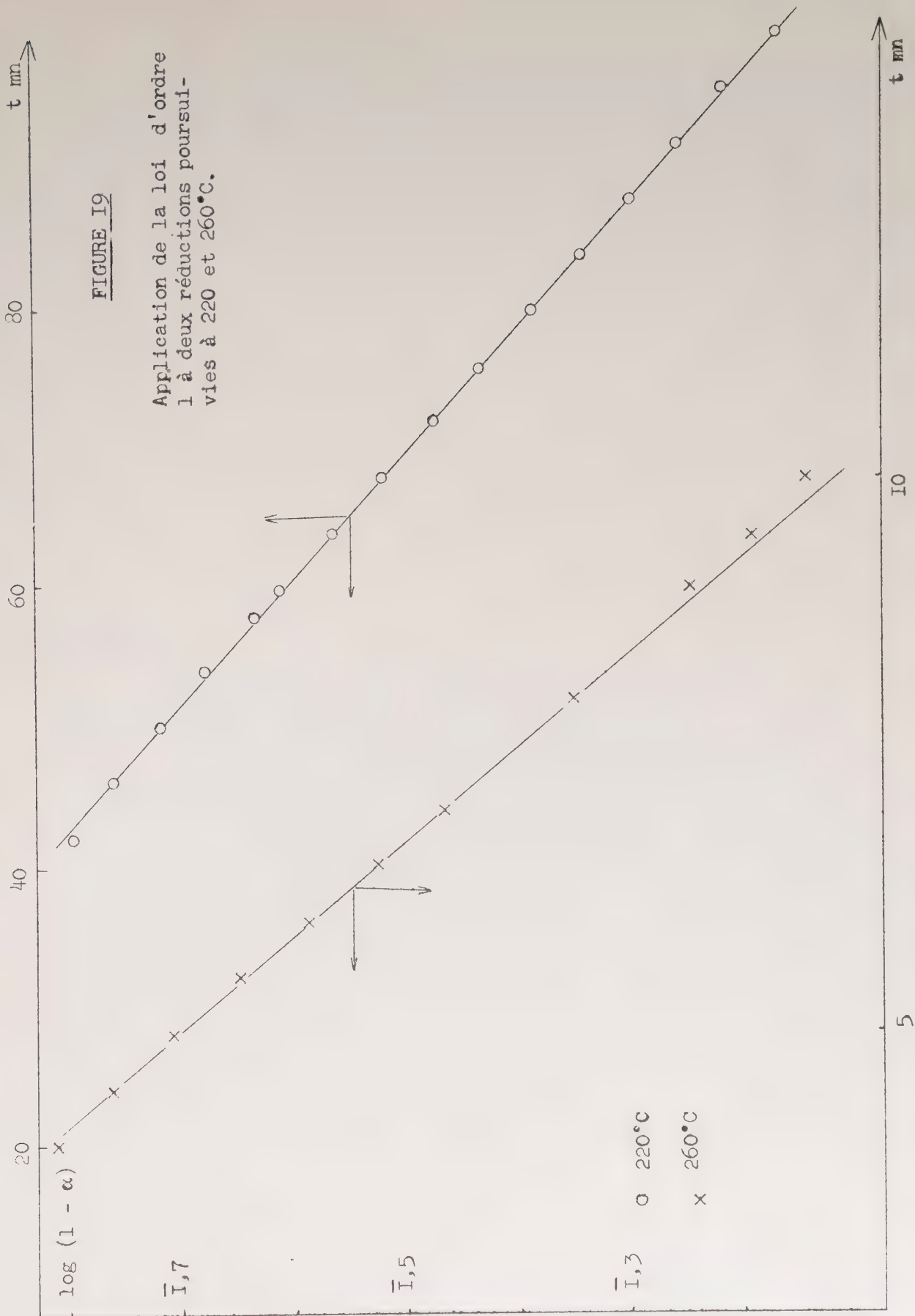
Les observations au microscope permettent indiscutablement de choisir les faibles valeurs de A . La figure I8 montre en pointillés, les transformées des courbes expérimentales relatives aux températures de réduction de 220° et 260°C. Elles correspondent à une valeur très voisine de A , en accord avec le fait que les énergies d'activation relatives à la germination et à la croissance sont égales.

La valeur apparente de A , proche de 0,3 et 0,4 si $\frac{t}{t_{0,5}}$ est inférieur à 1 augmente ensuite jusqu'à environ 0,7. DELMON ⁽²¹⁾ observe une variation en sens inverse. Nous pensons que le frittage du nickel lors de la réaction a deux effets opposés sur la cinétique. L'un est d'augmenter l'étendue de l'interface, donc la valeur de A , l'autre de faciliter l'apparition des phénomènes de diffusion. La simultanéité de ces deux effets explique que nous ayons trouvé, par la méthode d'adsorption à taux de transformation élevé (0,7) une forte valeur de l'étendue de l'interface alors que la vitesse a déjà notablement baissé.

La théorie montre qu'aux valeurs de τ supérieures à 2 la cinétique est gouvernée par la germination et suit l'équation :

$$1 - \alpha = \exp (- 4 \pi a_0^2 k'_g t)$$

La figure I9 montre que pour les températures 220 et 260°C, cette loi est effectivement bien suivie lorsque α varie de 0,4 à 0,8 environ.



En adoptant pour A la valeur moyenne 0,5 et en utilisant l'expression $k_i = a_0 \frac{\tau_{0,5}}{t_{0,5}}$ on trouve qu'à 220°C, k_i est égal à $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm. mn}^{-1}$. Si l'on se reporte aux résultats de DELMON⁽²⁹⁾ ($A = 3,5$, $k_i = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm.mn}^{-1}$), on constate que l'écart de réactivité des solides utilisés est lié aux différences d'état superficiel. Les valeurs relatives à l'avancement de l'interface peuvent en effet être tenues comme égales, étant donné les diverses imprécisions.

Il reste enfin à comparer la valeur de k_i ainsi déterminée à celle déduite de la mesure expérimentale de l'étendue de l'interface. Egale à $k_a / d_{\text{NiO}} \times i$, elle prend, à 220°C, dans le domaine du point d'inflexion la valeur de $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm.mn}^{-1}$. On observe un rapport de 1 à 5 que nous attribuons au caractère déchiqueté de l'interface dont ne tient pas compte la théorie. Un tel facteur de rugosité n'est nullement invraisemblable à la vue des clichés de microscopie électronique. Il pourrait de plus dépendre de la taille des germes car l'interface nous semble être plus régulière dans les expériences de germination artificielle que dans les conditions normales de réduction.

C. CONCLUSIONS

La théorie de MAMPEL apparaît comme une base solide pour l'interprétation des mesures cinétiques relatives à des réactions gaz-solide.

Nos résultats suggèrent que l'amélioration de la représentation actuelle nécessite de faire intervenir deux types de phénomènes. Le premier réside dans un éventuel effet de contamination entre grains voisins. Dans de nombreux cas, lorsque le germe qui se développe sur un grain entre en contact avec une zone non attaquée d'un grain adjacent, il peut constituer un site potentiel de germination pour ce dernier. Les lois de la probabilité devraient pouvoir rendre compte de ce phénomène. Le second, sans doute tout à fait général, est que l'interface réactionnelle solide-solide n'est pas une surface lisse, mais possède un facteur de rugosité assez élevé. Il conviendrait donc de déterminer les lois de variations de ce facteur en fonction du taux de transformation. Ici la voie d'approche ne paraît être à l'heure actuelle qu'expérimentale.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. GLASER, Z. anorg. allg. Chem., 1903, 36, 18.
2. P. SABATIER et L. ESPIIL, C.R. Acad. Sci., 1914, 158, 668.
3. M.E. BERGER, C. R. Acad. Sci., 1914, 158, 1798.
1922, 174, 1341.
4. G.R. LEVI et G. TACCHINI, Gazz. Chim. ital., 1925, 55, 28.
5. G. GALLO, Ann. Chim. (Italie), 1927, 17, 535.
6. A.F. BENTON et P.H. EMMETT, J. amer. chem. Soc., 1924, 46, 2728.
7. R.N. PEASE et R.S. COOK, J. amer. chem. Soc., 1926, 48, 1199.
8. G.B. TAYLOR et H.W. STARKWEATHER, J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 2314.
9. A.R. UBBELOHDE, Trans. Faraday Soc., 1933, 29, 532.
10. A. KIVNICK et A.N. HIXSON, Chem. Engng Progress, 1952, 48, 394.
11. G. PARRAVANO, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 1194.
12. L. LE BOUFFANT, Thèse Lyon, 1951.
13. K. HAUFFE et A. RAHMEL, Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, 1, 104.
14. G. NURY, Thèse Strasbourg, 1954.
15. V.V. BOLDYREV et A.C. ERMOLAEV, Zh. fiz. Khim., 1957, 31, 2562.
16. R.E. CECH, Trans. Met. Soc. AIME, 1959, 215, 769.
17. Y. IIDA et K. SHIMADA, Bull. chem. Soc. Jap., 1960, 33, 790.
1960, 33, 8.
1960, 33, 1194.
18. F.I. OPREA, Acad. Rép. populaire Romine, Rev. Mét., 1960, 5, 203.
19. O. DEMINE, Mémoire de licence, Université de Louvain, 1960.
20. J. BANDROWSKY, C.R. BICKLING, K.H. YANG et O.A. HOUGEN, Chem. Engng Sci.,
1962, 17, 379.
21. B. DELMON, Bull. Soc. Chim., 1961, 590. Thèse Grenoble, 1965.
22. M.H. TIKKANEN, B.O. ROSELL et Ö. WIBERG, Acta chem. scand., 1963, 17, 513.
23. M.H. TIKKANEN, Génie chimique, 1964, 92, 3, 57.
24. A. YAMAGUCHI et J. MORIYAMA, J. Jap. Inst. Metals, 1964, 28, 692.
1965, 29, 831.
25. B. DELMON, Revue du nickel, 1965, (N°1), 46.
26. A.C. TUMAREV, L.A. PANIOUCHINE et V.A. POUCHKAREV, Izvest. vysh. uchebn. zav.
1965, 8, 39.

27. T. YAMASHINA et T. NAGAMATSUYA, Bull. chem. Soc. Jap., 1965, 38, 509.
J. phys. Chem., 1966, 70, 3572.
28. M.T. SIMNAD, R. SMOLUCHOWSKI et A. SPILNERS, J. appl. Phys., 1958, 29,
12, 1630.
29. W. VERHOEVEN et B. DELMON, C.R. Acad. Sci., 1966, 262, 33.
Bull. Soc. chim., 1966, 10, 3065.
30. B. DELMON et M.T. FOUCHOT, Bull. Soc. chim., 1966, 8, 2677.
31. R. FRETY, H. CHARCOSSET et Y. TRAMBOUZE, 9ième Congrès National des
Sociétés Savantes, Rennes, Avril, 1966.
32. H. CHARCOSSET, G. DALMAI, R. FRETY et C. LECLERCQ, C.R. Acad. Sci., 1967,
264, série C, 151.
33. N. PERAKIS, J. Physique Rad., 1962, 23, 96.
34. W.M. KEELY et H.W. MAYNOR, J. Chem. engng Data, 1963, 8, 297.
35. A.J. RENOUPEZ, Thèse Lyon, 1964.
36. R. PAPIN, Bull. Assoc. Franç. Techniciens Pétrole, 1964, 164, 141.
37. K. HONDA, Ann. Phys., Lpz, 1910, 32, 1048.
38. M. OWEN, Ann. Phys., Lpz, 1912, 37, 657.
39. G. EL SHOBAKY, P.C. GRAVELLE, S.J. TEICHNER, Y. TRAMBOUZE et P. TURLIER,
J. Chim. Phys., 1967, 64, 310.
40. R. MARCELLINI, Thèse Lyon, 1959.
41. S. J. TEICHNER et J.A. MORRISON, Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 961.
42. P. DUGLEUX et J.L. DOREMIEUX, C.R. Acad. Sci., 1966, 263, 293.
43. Y. MURATA et S. KASAOKA, Jap. Analyst., 1956, 5, 156.
44. O. WERNER, Z. and Chem., 1941, 121, 385.
45. R. SASSOULAS, Thèse Lyon, 1963.
46. J. P. JAMEY, Thèse Lyon, 1966.
47. F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL et B. IMELIK, Bull. Soc. chim., 1964, 635.
48. BORN, Ann. Phys., 1922, 69, 473.
49. J. MÜLLER et A. REGNER, Coll. Czech. chem. Comm. , 1965, 30, 3399.
50. M. PRETTRE et R. BACHELARD, Acad. rép. populaire roumaine, Rev. chim.,
1962, 7, 385.
51. J.D. COTTON et P.J. FENSHAM, Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 6, 1444.
52. W.E. GARNER et H.R. HAILES, Proc. Roy. Soc., 1933, A 139, 576.

- 53. D.A. YOUNG, Decomposition of solids, 1ère édition, PERGAMON PRESS, 1966, p.14.
- 54. P. BEL'KEVICH et B. EROFEEV, Vestni Akad. Nauk. Beloruss. S.S.R., 1952, 4, 127.
- 55. K.L. MAMPEL, Z. phys. Chem., 1940, A 187, 43 et 235.
- 56. P. BEL'KEVICH, Vestni Akad. Nauk. Beloruss. S.S.R., 1952, 4, 120.
- 57. B. DELMON, Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1963, 18, 471, 541, 760 et annexes.

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION

- CHAPITRE I :

DESCRIPTION DU PRODUIT INITIAL ET ETUDE CINETIQUE DE LA REDUCTION

A. PRODUIT INITIAL

- 1) Préparation
- 2) Propriétés

B. MESURES CINETIQUES

- 1) Technique expérimentale
- 2) Méthode de mesure
- 3) Influence de la masse d'échantillon
- 4) Energies apparentes d'activation
- 5) Détermination des paramètres relatifs à l'avancement de l'interface réactionnelle
- 6) Influence de la tension de vapeur d'eau sur les grandeurs cinétiques
- 7) Approche des premiers stades de la réaction
- 8) Conclusions

- CHAPITRE II :

INFLUENCE DU NICKEL METALLIQUE

A. REDUCTION DE MELANGES MECANIQUES A 20 % DE NICKEL

- 1) Influence du nickel issu de la réduction totale de l'oxyde
- 2) Action du nickel issu de la décomposition "in situ" de son formiate

B. INFLUENCE DU NICKEL ENGENDRE PAR TRAITEMENT DE L'OXYDE SOUS VIDE

A TEMPERATURE MOYENNE

- 1) Mesures cinétiques
- 2) Dosages magnétiques
- 3) Comparaison des résultats

C. INFLUENCE DE L'ELIMINATION DU NICKEL METALLIQUE DE L'OXYDE
PARTIELLEMENT REDUIT

1) Mode opératoire

a. Mise à l'air des échantillons

b. Mise en solution du métal

α - Méthode au chlorure mercurique

β - Attaque par une solution méthanolique de brome à
10 % en volume.

2) Réduction des oxydes partiellement transformés puis dénickelés.

a. Essai de contrôle sur l'oxyde seul et sur son mélange méca-
nique avec le métal

b. Réduction d'échantillons transformés à un taux α et dénickelés

D. CONCLUSIONS

- CHAPITRE III :

EVOLUTION TEXTURALE DU SOLIDE ET EXAMENS MICROSCOPIQUES

A. ETUDE DE LA TEXTURE

1) Résultats relatifs aux échantillons partiellement réduits.

a. Technique expérimentale

b. Résultats

2) Evolution réelle de la texture de l'oxyde et détermination de
l'étendue de l'interface réactionnelle

B. ETUDE MICROSCOPIQUE DE LA REDUCTION

- CHAPITRE IV :

RECHERCHE DES LOIS REGISSANT LA CINETIQUE : CONCLUSIONS

A. ETUDE DU PROCESSUS DE GERMINATION

B. PERIODE PRINCIPALE DE LA REACTION

1) Equation d' EROFEEV

2) Théorie de MAMPEL

C. CONCLUSIONS

- BIBLIOGRAPHIE

Vu :

Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE

S.J. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon le 10 Avril 1967

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

